EINE NEUE METHODE ZUR KNÜPFUNG VON S-S-BINDUNGEN, SOWIE ÜBER DIE GEZIELTE DARSTELLUNG VON S- UND O-SULFINATO-KOMPLEXEN

von

Günter Vitzthum

aus

Eger

1969 № 252

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546218_0044

EINE NEUE METHODE ZUR KNÜPFUNG VON S-S-BINDUNGEN, SOWIE ÜBER DIE GEZIELTE DARSTELLUNG VON S- UND O-SULFINATO-KOMPLEXEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von

Günter Vitzthum
aus
Eger

Als Dissertation genehmigt

von der naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Erlangen-Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Mai 1969

Dekan: Professor Dr. H. Wegener

1. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. E. Lindner

2. Berichterstatter: Professor Dr. H.J. Bestmann

The trouble with the chemists is
that chemistry is too hard for them.

Albert Einstein

Meiner lieben Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Privatdozent Dr. Ekkehard Lindner
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Privatdozent Dr. Ekkehard Lindner,
bin ich für die vielen wertvollen Anregungen,
sowie für die Diskussion der IR- und UV-Spektren
und vor allem für das mir stets entgegengebrachte
Vertrauen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. Helmut Behrens danke ich
herzlichst für die finanzielle Förderung,
sowie für das mir stets gewährte Wohlwollen.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil — Seite

Einleitung 1

I. Das Verhalten von perhalogenierten Sulfenylchloriden gegenüber neutralen Metallcarbonylen 2

1. Umsetzung von RSCl ($R = C_2Cl_5$, CF_3) mit $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$ und $Ni(CO)_4$ 3

II. Das Verhalten von Derivaten der Trifluormethansulfonsäure gegenüber π-Cyclopentadienylmetallcarbonylen 10

1. Umsetzungen von CF_3SO_2Cl, bzw. $(CF_3SO_2)_2O$ mit $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, bzw. $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]^-$..10

2. Umsetzung von CF_3SO_2Cl mit $[\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]^-$..19

3. Umsetzung von CF_3SO_2Cl mit $[\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)]_2$ ..19

III. Das Verhalten von Organosulfonylchloriden gegenüber reinen und substituierten Metallcarbonylen 22

1. Umsetzungen von p-Toluolsulfonylchlorid mit $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$ 24

2. Umsetzung von p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid mit $Fe(CO)_5$ 25

3. Umsetzungen von p-Toluolsulfonylchlorid mit $Cr(CO)_4$bipy bzw. $Ni(CO)_2$bipy 26

IV. Das Verhalten von p-Toluolsulfinato-eisen(III)-dichlorid bzw. Metall(II)-Salzen von Chrom,

Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel gegenüber Natrium-p-toluolsulfinat 31

1. Umsetzung von $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2$ mit $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$ 31

2. Umsetzung von MCl_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) bzw. $FeSO_4$ mit $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$ 33

3. Diskussion der IR-Spektren, Struktur- und Bindungsfragen von Verbindungen des Typs RSO_2MCl_x (M = Fe, x = 2, R = $p\text{-}CH_3C_6H_4$, $p\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4$; M = Ni, x = 1, R = $p\text{-}CH_3C_6H_4$) und $(RSO_2)_2M$ 34

4. Elektronenspektren 41

V. Das Verhalten von Mono-organosulfinato-metallchloriden gegenüber zweizähnigen Donorliganden 42

1. Umsetzung von CF_3SO_2MCl (M = Cr, Mo, Fe, Co, Ni) bzw. $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NiCl$ mit 2,2'-Bipyridyl (= bipy) bzw. 1,10-Phenanthrolin (= phen) 42

2. Umsetzung von CF_3SO_2MCl (M = Fe, Ni) mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)-äthan (= DP) 51

3. Umsetzung von $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2$ mit 2,2'-Bipyridyl bzw. 1,10-Phenanthrolin 53

VI. Das Verhalten von Bis-organosulfinato-metallen(II) (M = Mn, Fe, Co, Ni) bzw. Tris-organosulfinato-eisen(III) gegenüber zweizähnigen Donorliganden 54

1. Umsetzung von $(CF_3SO_2)_2M$ (M = Mo, Fe, Ni) bzw. $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2M$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) mit 2,2'-Bipyridyl 54

2. Umsetzung von $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Fe$ mit 2,2'-Bipyridyl 62

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik 64

2. Darstellung der Ausgangsmaterialien 64

3. Bemerkungen zu den Analysen 65

4. Bemerkungen zu den Messungen 66

I. Das Verhalten von perhalogenierten Sulfenylchloriden gegenüber neutralen Metallcarbonylen. 66

1. Umsetzung von RSCl (R = C_2Cl_5, CF_3) mit $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$ und $Ni(CO)_4$ 66

a) Reaktion von C_2Cl_5SCl mit $Fe(CO)_5$ im Molverhältnis 1:1 66

b) Reaktion von C_2Cl_5SCl mit überschüssigem $Fe(CO)_5$ 67

c) Reaktion von CF_3SCl mit $Fe(CO)_5$ in THF 68

d) Reaktion von CF_3SCl mit $M(CO)_n$ (M = Cr, Fe, Ni; n = 6, 5, 4) im Einschlußrohr 68

e) Reaktion von $(CCl_2{=}CCl)_2S_2$ mit $M(CO)_n$ (M = Fe, Ni; n = 5, 4) 69

II. Das Verhalten von Derivaten der Trifluormethansulfonsäure gegenüber dimeren π-Cyclopentadienylmetallcarbonylen 70

1. Umsetzung von CF_3SO_2Cl bzw. $(CF_3SO_2)_2O$ mit $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ bzw. $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]^-$ .. 70
a) Reaktion von $(CF_3SO_2)_2O$ mit $Na[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]$ 70
b) Reaktion von CF_3SO_2Cl mit $Na[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]$ 71
c) Reaktion von CF_3SO_2Cl mit $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$. 71
d) $(CF_3SO_2)_2Fe\cdot 1{,}65$ THF 71
2. Umsetzung von CF_3SO_2Cl mit $[\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]^-$. 72
3. Umsetzung von CF_3SO_2Cl mit $[\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)]_2$.. 72
a) $\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)SO_2CF_3$ 72
b) $(CF_3SO_2)_2Ni(THF)_2$ 73
III. Das Verhalten von Organosulfonylchloriden gegenüber reinen und substituierten Metallcarbonylen 74
1. Umsetzung von p-Toluolsulfonylchlorid mit $M(CO)_n$ (M = Fe, Ni; n = 5, 4) 74
a) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2\cdot THF$ 74
b) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NiCl\cdot 0{,}5$ THF 74
2. Umsetzung von p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid mit $Fe(CO)_5$ 75
3. Umsetzung von p-Toluolsulfonylchlorid mit $Cr(CO)_4bipy$ bzw. $Ni(CO)_2bipy$ 75
a) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2CrbipyCl_2\cdot THF$ 76
b) $[p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NibipyCl]_n$ 76
IV. Das Verhalten von p-Toluolsulfinato-eisen(III)-dichlorid bzw. Metall(II)-Salzen des Chroms,

Mangans, Eisens, Kobalts und Nickels gegenüber Natrium-p-toluolsulfinat 77
1. Umsetzung von p-$CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2$ mit p-$CH_3C_6H_4SO_2Na$ 77
2. Umsetzung von MCl_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) bzw. $FeSO_4$ mit p-$CH_3C_6H_4SO_2Na$ 77
a) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Cr(OH_2)_2$ 78
b) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Mn(OH_2)_2$ 78
c) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Fe(OH_2)_2 \cdot H_2O$ (aus $FeSO_4$) ... 78
d) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Fe(OH_2)_2$ (aus $FeCl_2 \cdot 1{,}5$ THF) 79
e) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Co(OH_2)_2$ 79
f) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Ni(OH_2)_2$ 79
V. Das Verhalten von Mono-organosulfinato-metallchloriden gegenüber zweizähnigen Donorliganden. 80
1. Umsetzung von CF_3SO_2MCl (M = Cr, Mo, Fe, Co Ni) bzw. p-$CH_3C_6H_4SO_2NiCl$ mit 2,2'-Bipyridyl (= bipy) bzw. 1,10-Phenanthrolin (= phen) 80
a) $O_2MobipyCl_2$ 80
b) $[(Febipy_2Cl)_2](CF_3SO_2)_2$ 80
c) $[(Fephen_2Cl)_2](CF_3SO_2)_2$ 81
d) $[Co_2bipy_4Cl(CF_3SO_2)](Cl,CF_3SO_2)$ 81
e) $[(Nibipy_2Cl)_2](CF_3SO_2)_2$ 81
f) $[p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Nibipy_2]Cl$ 82
g) $[p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Niphen_2]Cl$ 82
2. Umsetzung von CF_3SO_2MCl (M = Fe, Ni) mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)-äthan (= DP) 83
a) Darstellung von $(CF_3SO)_2Fe(THF)_2$ und $(CF_3SO_2FeDPCl)_2DPO_2$ 83

b) $(CF_3SO_2NiDPCl)_2DPO_2$ 84

3. Umsetzung von $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2$ mit 2,2'-Bipyridyl bzw. 1,10-Phenanthrolin 84

a) $[Fephen_3](Cl_2,p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)$ 84

VI. Das Verhalten von Bis-organosulfinato-metallen(II) bzw. Tris-p-toluolsulfinato-eisen(III) gegenüber zweizähnigen Donorliganden 85

1. Umsetzung von $(CF_3SO_2)_2M$ (M = Fe, Ni) bzw. $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2M$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) mit 2,2'-Bipyridyl 85

a) $[Febipy_3](CF_3SO_2)_2$ 85

b) $(CF_3SO_2)_2Nibipy_2$ 85

c) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Mnbipy\cdot H_2O$ 86

d) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Mnbipy$ 86

e) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Febipy$ 86

f) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Cobipy_2$ 87

g) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Nibipy_2$ 87

2. Umsetzung von $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_3Fe$ mit 2,2'-Bipyridyl

$[(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Febipy][(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_4Febipy]$.88

Zusammenfassung 89

ALLGEMEINER TEIL

In den letzten Jahren haben die Umsetzungen von organischen und anorganischen Schwefelverbindungen mit Metallcarbonylen [1] und Übergangsmetallkomplexen eine immer größere Bedeutung gewonnen.

Im ersten Teil der Arbeit werden die Reaktionsweisen von perhalogenierten Alkansulfenylchloriden mit Metallcarbonylen untersucht.

Besondere Aspekte zeigen Organosulfonylkomplexe in der Darstellung und ihrer Struktur, worüber im zweiten Abschnitt berichtet wird. Sie sind zugänglich durch SO_2-Einschiebung in Metallorganyle [2-6], durch Reaktion von organischen und perfluorierten Sulfonylchloriden [7] oder Sulfonsäureanhydriden [8] mit

---

1) E.W.Abel u. B.C.Crosse, Organometal.Chem.Rev. 2, 443 - 494 (1967).
2) F.A.Hartmann u. A.Wojcicki, Inorg.Chem. 7, 1504 (1968).
3) G.E.Coates u. S.N.Mukherjee, J.chem.Soc.[London] 1964, 1295.
4) F.Huber u. F.J.Padberg, Z.anorg.allg.Chem. 351, 1 (1967).
5) B.Chiswell u. L.M.Venanzi, J.chem.Soc.A[London] 1966, 1246.
6) G.B.Deacon u. P.W.Felder, J.Amer.chem.Soc. 90, 493 (1968).
7) E.Lindner, H.Weber u. G.Vitzthum, J.Organometal. Chem. 13, 431 (1968).
8) E.Lindner u. H.Weber. Z.Naturforschg. 22b, 1243 (1967).

Metallcarbonylen, bzw. Carbonylmetallaten und durch Umsetzung von Organosulfinaten mit Metallhalogeniden [9]. Ihre Strukturen werden durch die Fähigkeit der Sulfonyl-(Sulfinato-)gruppe, RSO_2, bestimmt sowohl als einzähniger Ligand entweder über ein Sauerstoffatom (O-Sulfinato) oder über das Schwefelatom (S-Sulfinato) zu wirken, als auch sich zweizähnig über beide Sauerstoffatome entweder intramolekular oder intermolekular an das zentrale Metallion zu binden.

Mit Hilfe einer Reihe neudargestellter Sulfinatokomplexe soll in dieser Arbeit nun versucht werden, Faktoren zu finden, die die Bindungsart der Sulfinatogruppe an das Zentralatom beeinflussen.

I. Das Verhalten von perhalogenierten Sulfenylchloriden gegenüber neutralen Metallcarbonylen.

Nachdem E.Lindner, H.Weber und G.Vitzthum [7] durch Einwirkung von Trifluormethansulfonylchlorid auf $Fe(CO)_5$ die Darstellung des sich oberhalb von 20°C zersetzenden Trifluormethansulfonyl-tetracarbonyleisenchlorids, $CF_3SO_2Fe(CO)_4Cl$, gelang, lag es nahe auch eine entsprechende Umsetzung des $Fe(CO)_5$ mit Perchloräthylmercaptan, C_2Cl_5SCl, bzw. mit Trifluormethansulfenylchlorid, CF_3SCl, vorzunehmen.

---

9) C.W.Dudley u. C.Oldham, Inorg.Chim.Acta 2, 199 (1968).

1. Umsetzungen von RSCl (R = C_2Cl_5, CF_3) mit $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$ und $Ni(CO)_4$.

C_2Cl_5SCl, das sich nicht wie das niedrigere Homologe CCl_3SCl mit NaF in Tetramethylensulfon fluorieren läßt [10], wurde mit $Fe(CO)_5$ in polaren und unpolaren Lösungsmitteln zur Reaktion gebracht.

Diese Untersuchungen zeigen, daß der Ablauf der Reaktion sehr stark von der Polarität des betreffenden Lösungsmittels abhängt. Verwendet man das polare Tetrahydrofuran als Solvens, so verläuft die Umsetzung nicht analog derjenigen von CF_3SO_2Cl mit $Fe(CO)_5$ [7], die zur Bildung von $CF_3SO_2FeCl(THF)_2$ führt. Vielmehr bewirkt das Eisen, das im $Fe(CO)_5$ formal in der Oxydationsstufe 0 vorliegt, infolge seiner Reaktionsfähigkeit eine teilweise Enthalogenierung des Perchloräthylmercaptans, wodurch Bis(1,2,2-trichlorvinyl)-disulfid, $(CCl_2{=}CCl)_2S_2$, gebildet, und unter CO-Abgabe das Eisen zum $FeCl_3$ oxydiert wird:

$$2\ C_2Cl_5SCl + 2\ Fe(CO)_5 + 4\ THF \xrightarrow[R.T.]{THF} 2\ FeCl_3 \cdot 2\ THF + (CCl_2{=}CCl)_2S_2 + 10\ CO \qquad (1)$$

Mit überschüssigem $Fe(CO)_5$ unterliegt das $FeCl_3$ einer Symproportionierung zu $FeCl_2$:

$$Fe(CO)_5 + 2\ FeCl_3 + 4{,}5\ THF \xrightarrow{THF} 3\ FeCl_2 \cdot 1{,}5\ THF + 5\ CO \qquad (2)$$

Das $(CCl_2{=}CCl)_2S_2$ wird säulenchromatographisch über basischem Al_2O_3 gereinigt und in ca. 40 proz. Ausbeute,

---

10) C.W.Tullock u. D.D.Coffman, J. org. Chem. 1960, 2016.

auf Grund analytischer und IR-spektroskopischer Daten in hoher Reinheit, erhalten.

Die Darstellung des $(CCl_2{=}CCl)_2S_2$, das ausgezeichnete insektizide, fungizide und nematozide Eigenschaften besitzt, erfolgte bisher nach einem amerikanischen Patent (Erf. Paul C. Aichenegg) [11] aus Bis-(1,2,2,2 - tetrachloräthyl)-disulfid, $(CCl_3\text{-}CClH)_2S_2$, mit Triäthylamin:

$$(CCl_3\text{-}CHCl)_2S_2 + 2\ N(C_2H_5)_3 \longrightarrow 2\ [HN(C_2H_5)_3]Cl + (CCl_2{=}CCl)_2S_2 \qquad (3)$$

Das hierbei entstehende Produkt ist allerdings nicht rein und bildet sich in ebenfalls 40 proz. Ausbeute, sodaß das oben entwickelte Verfahren eine Verbesserung darstellt.

Für den Ablauf der Reaktion kann folgender Mechanismus diskutiert werden:

$$2\ CCl_3\text{-}CCl_2\text{-}SCl + Fe(CO)_5 \longrightarrow Fe(CO)_4Cl_2 + CO + (CCl_3\text{-}CCl_2)_2S_2 \qquad (4)$$

$$3\ (CCl_3\text{-}CCl_2)_2S_2 + 4\ Fe(CO)_5 \longrightarrow 4\ FeCl_3 + 20\ CO + 3\ (CCl_2{=}CCl)_2S_2 \qquad (5)$$

oder:

$$(CCl_3CCl_2)_2S_2 + 4\ Fe(CO)_4Cl_2 \longrightarrow 4\ FeCl_3 + 16\ CO\ (CCl_2{=}CCl)_2S_2 \qquad (6)$$

Im ersten Reaktionsschritt dürfte $Fe(CO)_4Cl_2$ und das gesättigte Disulfid, $C_2Cl_5SSC_2Cl_5$, gebildet werden. An der eigentlichen Enthalogenierung kann sowohl das

---

11) Chemagro Corp. (P.C.Aichenegg) A.P. 3109032 (1963), CA 60, 2769 h (1964).

$Fe(CO)_4Cl_2$, welches dann in $FeCl_3$ und 4 CO übergeht, oder überschüssiges $Fe(CO)_5$ beteiligt sein.

Einen Anhaltspunkt dafür, daß tatsächlich $Fe(CO)_4Cl_2$ als Zwischenprodukt auftritt, erhält man bei der Umsetzung von CF_3SCl mit $Fe(CO)_5$ ohne Lösungsmittel in einem Einschlußrohr:

$$2\ CF_3SCl + Fe(CO)_5 \xrightarrow[\text{R.T.}]{\text{Einschl.rohr}} Fe(CO)_4Cl_2 + CO + F_3CSSCF_3 \qquad (7)$$

Infolge der wesentlich festeren C-F-Bindung bleibt die Reaktion auf der Stufe des "gesättigten" Disulfids, Bis(trifluormethyl)-disulfid, stehen, sodaß $Fe(CO)_4Cl_2$ als dunkelbraune, kristalline Substanz isoliert werden kann. Führt man die gleiche Reaktion in Tetrahydrofuran als Solvens durch, so entsteht $FeCl_2 \cdot 1{,}5$ THF, da sich dann das intermediär auftretende $Fe(CO)_4Cl_2$ zersetzt:

$$Fe(CO)_4Cl_2 + 1{,}5\ THF \xrightarrow{THF} FeCl_2 \cdot 1{,}5\ THF + 4\ CO \qquad (8)$$

Mit $Cr(CO)_6$ und $Ni(CO)_4$ reagiert CF_3SCl in analoger Weise. Kohlenmonoxidhaltige Zwischenstufen können allerdings hier nicht abgefangen werden:

$$M(CO)_n + 2\ CF_3SCl \xrightarrow{\text{Einschl.rohr}} MCl_2 + CF_3SSCF_3 + n\ CO \qquad (9)$$

(M = Cr, Ni; n = 6, 4)

Bei den hier beschriebenen Reaktionen handelt es sich somit um eine neue, allgemein anwendbare Methode zur Knüpfung von S-S-Bindungen.

Eine ähnliche Enthalogenierung von Perchloralkylgruppen mit $Fe(CO)_5$, jedoch ohne gleichzeitige Knüpfung einer S-S-Bindung, konnten auch R.Ch. Frejdlina et al. feststellen [12]. Sie reduzierten Alkane, die eine Trichlormethylgruppe enthielten, mit $Fe(CO)_5$ in Gegenwart tertiärer Amine mit mindestens einer Alkylgruppe am Stickstoff (Dimethylanilin, Triäthylamin) zu Dichlormethyl-Verbindungen.

$$CCl_3\text{-}R \xrightarrow[C_6H_5\text{-}N(CH_3)_2]{Fe(CO)_5} HCCl_2\text{-}R \qquad (10)$$

$(R = C_4H_9,\ C_7H_{15},\ CH_2CH_2Cl)$

Führt man die Umsetzung von C_2Cl_5SCl mit $Fe(CO)_5$ in dem unpolaren Lösungsmittel, n-Heptan, durch, so wird zwar ebenfalls das ungesättigte Disulfid, $(CCl_2{=}CCl)_2S_2$, gebildet, jedoch reagiert es mit überschüssigem $Fe(CO)_5$ weiter.

Zur Klärung des Reaktionsablaufes wird das nach Gl. 1 gewonnene Disulfid, $(CCl_2{=}CCl)_2S_2$, mit $Fe(CO)_5$ in n-Heptan umgesetzt. Dabei entsteht eine ockerfarbene, unlösliche, vermutlich hochpolymere Eisenverbindung die sich in polaren Solvenzien, wie THF, zersetzt und der auf Grund des IR-Spektrums die Formel $[Fe(CO)_2(SCCl{=}CCl_2)_2]_n$ (ν(C-O): 2090 und 2040 cm^{-1}) zukommt.

---

12) R.Ch.Frejdlina, E.C.Cukovskaja, N.A.Kuz'mina und A.A.Kamysova, Jzv.Akad.SSSR 1968, 1319.

Doch ist es unmöglich gewesen, diesen neuen Verbindungstyp von den mitentstandenen, ebenfalls unlöslichen Beimengungen ($FeCl_2$, FeS ?) zu reinigen und ihn mit Hilfe der Elementaranalyse zu sichern:

$$(CCl_2{=}CCl)_2S_2 + Fe(CO)_5 \xrightarrow[40^o]{\text{n-Heptan}} \frac{1}{2n}\,[Fe(CO)_2(SCCl{=}CCl_2)_2]_n + 3\ CO \qquad (11)$$

Ein analoger Komplex $[Fe(CO)_2(SCH_3)_2]_n$ konnte von R.B.King und M.B.Bisnette [13] dargestellt werden. Auf Grund des IR-Spektrums (ν(CO): 2010 sst, 1966 m, 1956 s, 1945 m in cm^{-1}) wird von den oben genannten Autoren angenommen, daß die CO-Liganden cis-Positionen am Eisen besetzen,und dieses über vier CH_3S-Brücken an weitere Eisenatome gebunden ist.

Mit $Ni(CO)_4$ entsteht eine schwarze, in CS_2, CH_2Cl_2, Benzol und Kohlenwasserstoffen unlösliche, in THF und Methanol unter Zersetzung lösliche, wahrscheinlich ebenfalls hochpolymere Substanz [14]:

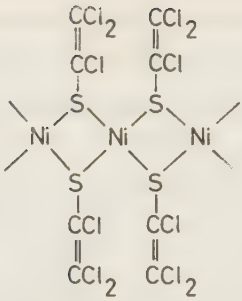
$$(CCl_2{=}CCl)_2S_2 + Ni(CO)_4 \xrightarrow[\text{R.T.}]{\text{n-Heptan}} \frac{1}{n}\,[Ni(SCCl{=}CCl_2)_2]_n + 4\ CO \qquad (12)$$

Das IR-Spektrum und das Lösungsverhalten deuten auf folgende Struktur hin:

---

13) R.B.King und M.B.Bisnette, Inorg. Chem. 4, 1663 (1965).

14) E.Lindner und G.Vitzthum, Progress in Coordination Chemistry, Proc. of the XI. Internat. Conference on Coordination Chemistry, Haifa and Jerusalem (Israel) 1968, 400.



Elementaranalysen und magnetische Messung (μ_{eff} = 1,7 B.M.) weisen darauf hin, daß das erhaltene Reaktionsprodukt stark mit Nickel-Schwefel-Verbindungen verunreinigt ist. Das IR-Spektrum des $[Ni(SCCl{=}CCl_2)_2]_n$ unterscheidet sich kaum von demjenigen des $(CCl_2{=}CCl)_2S_2$. Bei 1532 und 1507 cm^{-1} erscheinen zwei Banden mittlerer Intensität, die eindeutig den (C=C)-Valenzschwingungen des $[Ni(SCCl{=}CCl_2)_2]_n$ zugeordnet werden können. Vier weitere Absorptionen bei 975 m, 882 st, 865 sch, 750 m-st (in cm^{-1}) sind auf die intensiven (C-Cl)- bzw. die weniger starken (C-S)-Valenzschwingungen zurückzuführen. Aus dem IR-Spektrum geht jedoch nicht hervor, ob die beiden Liganden, $CCl_2{=}CClS$, tetraedrisch oder planar um das Nickelatom angeordnet sind.

Wenn auch der Nickelkomplex einen Magnetismus von 1,7 B.M. zeigt, was, wie schon erwähnt, auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist, so kann doch auf Grund des erniedrigten Wertes angenommen werden, daß er wie das entsprechende, polymere Nickel(II)-pentafluorphe-

nylmercaptid [15] diamagnetisch ist, womit eine quadratische Anordnung der Liganden wahrscheinlich wird. Im übrigen sei erwähnt, daß die analogen $[Ni(SR)_2]_n$-Komplexe ($R = C_6H_5$, C_2H_5) [16-19] ebenfalls eine polymere Struktur mit Schwefelbrücken und planarer Umgebung der Nickelatome besitzen.

Mit Hilfe einer unlängst durchgeführten Röntgenstrukturanalyse [17] ist für $[Ni(SC_2H_5)_2]_n$ n zu 6 und eine Ringstruktur ermittelt worden.

---

15) W.Beck und K.H.Stetter, Inorg. Nucl. Chem. Letters 2, 383 (1966);
W.Beck, K.H.Stetter, Shawki Tadros und K.E.Schwarzhans, Chem. Ber. 100, 3944 (1967);
W.Beck, W.P.Fehlhammer, K.H.Stetter und Shawki Tadros, Chem. Ber. 100, 3955 (1967).

16) S.E.Livingstone, Quart. Reviews (chem. Soc., London) 19, 386 (1965).

17) P.Woodward, L.F.Dahl, E.W.Abel und B.C.Crosse, J. Amer. chem. Soc. 87,5251 (1965).

18) E.W.Abel und B.C.Crosse, J. chem. Soc. [London] 1966, 1377.

19) R.C.Hayter und F.S.Humiec, J. inorg. nucl. Chem. 26, 807 (1964).

II. Das Verhalten von Derivaten der Trifluormethansulfonsäure gegenüber dimeren π-Cyclopentadienylmetallcarbonylen.

Zahlreiche Untersuchungen befaßten sich mit dem Verhalten von Perfluoralkyljodiden gegenüber Metall- und π-Cyclopentadienylmetallcarbonylen. R.B.King und Mitarbeiter [20] erhielten durch Umsetzung von R_fJ mit $Fe(CO)_5$ stabile Perfluoralkyl-tetracarbonyleisen-jodide, $R_fFe(CO)_4J$ ($R_f = CF_3$, C_2F_5 etc.), während D.W.McBride, E.Dudek und F.G.A.Stone [21] mit $[\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)]_2$ π-Cyclopentadienylcarbonylperfluoralkyl-nickel, $\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)R_f$, darstellen konnten. J.P.Bibler und A.Wojcicki [22] übertrugen diese Reaktion auch auf Alkansulfonylhalogenide und isolierten im Falle des $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ recht stabile Alkansulfonyl-Derivate.

1. Umsetzung von CF_3SO_2Cl bzw. $(CF_3SO_2)_2O$ mit $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ bzw. $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]^-$.

Umsetzungen von p-Toluolsulfonsäureanhydrid mit den Lewis-Basen $[Mn(CO)_5]^-$, $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]^-$ und $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]^-$ führen, wie E.Lindner und H.Weber [8] zeigen konnten, zu den außerordentlich stabilen p-Tolu-

---

20) R.B.King, S.L.Stafford, P.M.Treichel und F.G.A.Stone, J. Amer. chem. Soc. 83, 3604 (1961).

21) D.W.McBride, E.Dudek und F.G.A.Stone, J. chem. Soc. [London] 1964, 1752.

22) J.P.Bibler und A.Wojcicki, J. Amer. chem. Soc. 88, 4862 (1966).

olsulfonylderivaten:

$$(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2O + [\text{Lewis-Base}]^- \longrightarrow p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3^- + p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2\text{Lewis-Base} \quad (13)$$

$$([\text{Lewis-Base}]^- = [Mn(CO)_5]^-,\ [\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]^-,\ [Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]^-)$$

Verwendet man jedoch an Stelle des p-Toluolsulfonsäureanhydrids dasjenige der Trifluormethansulfonsäure, $(CF_3SO_2)_2O$ [23], so werden die Lewis-Basen $[Mn(CO)_5]^-$ [8], $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]^-$ [7] und $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]^-$ [7] zu den ungeladenen Metallkomplexen oxydiert:

$$(CF_3SO_2)_2O + 2\ Na[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2] \xrightarrow{THF} CF_3SO_2Na + CF_3SO_3Na + [\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \quad (14)$$

Offensichtlich ist das Reduktionspotential der Carbonylmetallat-Anionen gerade so hoch, daß die Hälfte des Anhydridmoleküls zum CF_3SO_2Na reduziert wird.
Bei der Reaktion von Trifluormethansulfonylchlorid, CF_3SO_2Cl [24], mit einer Lösung von $Na[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]$ in THF oder von $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ in Äther wird <u>π-Cyclopentadienyl-dicarbonyl(trifluormethansulfonyl)-eisen</u>, $\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$, in ca. 20 proz. Ausbeute gebildet. Infolge seiner Unlöslichkeit in Diäthyläther läßt es sich von dem gleichzeitig anfallenden $\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ leicht abtrennen.

---

23) <u>T.Gramstad</u> und <u>R.N.Haszeldine</u>, J. chem. Soc. [London] <u>1957</u>, 4069.

24) <u>R.N.Haszeldine</u> und <u>J.M.Kidd</u>, J. chem. Soc. [London] <u>1955</u>, 2901.

$$2\ CF_3SO_2Cl + 2\ Na[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2] \xrightarrow[-80^\circ]{THF'} \pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3 + NaCl + CF_3SO_2Na + \pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2Cl \quad (15)$$

$$CF_3SO_2Cl + [\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2 \xrightarrow[-80^\circ]{\text{Äther}} \pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3 + \pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2Cl \quad (16)$$

Die Abscheidung von $\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ nach den Gl. 15 und 16) folgt aus der stark elektronenanziehenden Wirkung, die der Trifluormethansulfonylrest auf das Cl-Atom ausübt. Der induktive Effekt bewirkt eine positive Aufladung des Halogens,

wodurch die S-Cl-Bindung Doppelbindungscharakter erhält. Die Verfestigung der S-Cl-Bindung läßt sich auch durch die kurzwellige Lage der S-Cl-Schwingung des CF_3SO_2Cl im IR nachweisen (ν(S-Cl) = 620(st) cm^{-1}). Unter dem Einfluß eines geeigneten Reaktionspartners dürfte jedoch eine heterolytische Spaltung der CF_3SO_2Cl-Molekel erfolgen,

$$CF_3SO_2Cl \rightleftharpoons CF_3SO_2^- + Cl^+ \quad (17)$$

wobei dann das positive Cl^+-Ion mit dem Carbonylmetallat-Anion, $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]^-$, $\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ bildet. Verwendet man aber FSO_2Cl, welches anstelle der CF_3-Gruppe das noch elektronegativere Fluor enthält, so entsteht mit $Na[Mn(CO)_5]$ quantitativ $ClMn(CO)_5$, ent-

sprechend folgender Gleichung:

$$FSO_2Cl + Na[Mn(CO)_5] \longrightarrow NaF + SO_2 + ClMn(CO)_5 \qquad (18)$$

wobei das intermediär sich bildende FSO_2^- sofort in SO_2 und F^- zerfällt [25]. Daraus folgt, daß die Ausbeute an Chlormetallcarbonyl von der Elektronegativität des an den Schwefel der Sulfonylgruppe gebundenen Restes abhängt.

In ähnlicher Weise verhalten sich Perfluoralkyljodide, die sich zur Darstellung von im allgemeinen nur schwer zugänglichen Jodmetallcarbonylen verwenden lassen [26, 27].

Das diamagnetische, monomere, ockerfarbene und luftbeständige π-$C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$ zersetzt sich zwischen 150 - 160°, ist in Alkoholen, chlorierten Kohlenwasserstoffen, THF und Aceton löslich, dagegen in Äther, n-Heptan und Wasser praktisch unlöslich.

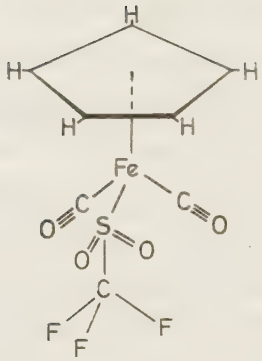
Das IR-Spektrum des π-$C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$ bestätigt folgende Strukturformel:

---

25) E.Lindner u. H.Weber, Angew. Chem. 78, 752 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 727 (1966).

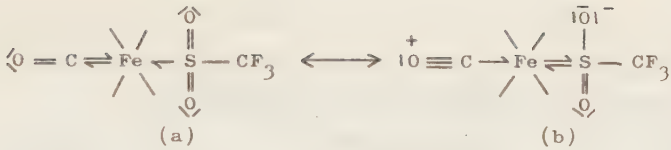
26) J.Langer, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1968.

27) E.Lindner, Dissertation TH München 1962; W.Hieber, W.Beck und E.Lindner, Z. Naturforschg. 16 b, 229 (1961); W.Beck, W.Hieber und H.Tengler, Chem. Ber. 94, 862 (1961).



Strukturmodell für π-$C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$
mit der Punktgruppe C_s.

Vergleicht man die Tabellen I und II (S. 16 u. 17), so fällt die kurzwellige Verschiebung der C-O- und SO_2-Valenzfrequenzen in der Trifluormethansulfonylverbindung gegenüber dem entsprechenden p-Toluolsulfonyl-Komplex auf, die durch den elektronegativeren CF_3-Rest verursacht wird. Auf der anderen Seite aber sind die SO_2-Absorptionen gegenüber der Stammverbindung, dem CF_3SO_2Cl, nach langen Wellen verschoben. Die d_π-p_π-Wechselwirkung von besetzten d-Orbitalen des Eisens mit antibindenden π^*-Molekülorbitalen der CO-Gruppen (d_π-p_π-back-bonding) ist also geringer, als diejenige mit den d-Orbitalen des RSO_2-Restes (d_π-d_π-Bindung), so daß von den beiden mesomeren Grenzstrukturen der zweiten (b) das größere Gewicht zukommt:



(a) (b)

Die Festigung der C-O-Bindung hat somit eine gleichzeitige Lockerung der S-O-Bindung zur Folge.
Den Spektren läßt sich weiter entnehmen, daß durch die niedrige Wertigkeit des Metalles die C-S- und CF_3-Schwingungen in den Resten p-$CH_3C_6H_4SO_2Fe$ bzw. CF_3SO_2Fe gegenüber den Stammverbindungen, RSO_2Cl, ebenfalls langwellig verschoben sind.
Überraschend ist auch die langwellige Lage der $\nu_s(SO_2)$ im CF_3SO_2Cl im Vergleich zur entsprechenden Valenzschwingung im CH_3SO_2Cl. Gerade wegen der elektronenziehenden CF_3-Gruppe sollte man den umgekehrten Fall erwarten.
Auf Grund der ähnlichen Massen im CF_3SO_2Cl erfolgt jedoch eine Kopplung der symmetrischen SO_2- und CF_3-Valenzschwingungen, wodurch die $\nu_s(CF_3)$ kurzwellig und $\nu_s(SO_2)$ langwellig verschoben wird.

Tab.I: IR-Absorptionsfrequenzen von π-$C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$ (I) und π-$C_5H_5Fe(CO)_2p$-$SO_2C_6H_4CH_3$ (II) bei Annahme einer Lokalsymmetrie C_{5v} für den π-C_5H_5Fe-Rest.

Zuordnung	Rasse	Frequenzen Verbindung I	Frequenzen Verbindung II	Phase
ν(C-H)	(A_1)	——	——	fest,KBr
	(E_1)	{3135, 3125} s-m	3120 sch	
ν(C-C)	(E_1)	1429 m 1421 s-m	1422 s-m	
	(A_1)	1130 sch	1143 s	
δ(C-H)	(E_1)	1016 s	1015 m	
γ(C-H)	(A_1)	——	——	
γ(C-H)	(E_1)	873 s-m	856 m	
ν(Ring-Eisen)	(A_1)	——	——	
δ(Ring-Eisen)	(E_1)	——	——	
bei Annahme einer Lokalsymmetrie C_{2v} für den $Fe(CO)_2$-Rest:				
ν(C-O)	(A_1)	{2076, 2059} sst	2060 st (A_1) 2029 ss	fest,KBr
	(B_2)	2016 sst 1987 s	2000 st 1978 ss	
ν(C-O)	(A_1)	2077 sst	2058 sst	Lösung/
	(B_2)	2035 sst	2015 sst	CH_2Cl_2
δ(Fe-C-O)	(B_2)	564 s-m	568 sch	fest,KBr

Fortsetzung der Tabelle I:

Absorptionen des SO_2-Restes, C_{2v}:

Zuordnung	Frequenzen		Phase
	Verbindung I	Verbindung II	
$\nu_{as}(SO_2)$	1232 st	1192 m-st	fest/KBr
$\nu_s(SO_2)$	1070 m-st	1040 m	
δ(O-S-O)	575 m	572 m	
(bending)			
δ(O-S-O)	526 s	503 ss	
(rocking)			
$\nu_{as}(SO_2)$	1252 sch		Lösung/
$\nu_s(SO_2)$	1075 m		CH_2Cl_2
Absorptionen für den CF_3-Rest, C_{3v}:			
$\nu(CF_3)$	1222 m-s		fest/KBr
	1178 sst		
	1163 sst		
$\delta(CF_3)$	611 st		
	457 s		
$\nu(CF_3)$	1191 m		Lösung/
	1170 sch		CH_2Cl_2
	1157 m		
ν(C-S)	748 s	613 s-m	fest/KBr

Tab. II: IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von CH_3SO_2Cl, CF_3SO_2Cl und $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl$:

Zuordnung	CH_3SO_2Cl[28] flüssig	CF_3SO_2Cl gasförmig	$p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl$ fest/KBr
δ(O-S-O) (rocking)	500 m	536 ss	536 m
δ(O-S-O) (bending)	548 st	572 m-st	576 st
ν(S-Cl)	——	620 st	576 st ?
ν(C-S)	760 m	765 ss	653 m-st
$\nu_s(SO_2)$	1185 st	1128 sst 1132 sst	1177 st
$\nu_{as}(SO_2)$	1386 st	1440 sst	1376 st
$\nu(CF_3)$		1188 st 1241 st	

28) M.Spoliti, S.M.Chackalachal und F.E.Stafford, J. Amer. chem. Soc. 89, 1092 (1967).

Läßt man die Reaktionsmischung von CF_3SO_2Cl und $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ in THF mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen, so bildet sich in einem noch unaufgeklärten Reaktionsablauf Bis(trifluormethansulfinato)-eisen, $(CF_3SO_2)_2Fe\cdot 1{,}65$ THF, als brauner, kristalliner, in THF unlöslicher Körper. Diese erstmals dargestellte Verbindung ist durch Elementaranalyse, IR-Spektrum und durch ihr Verhalten gegenüber dem Donorliganden 2,2'-Bipyridyl (vgl. Kap.IV, 3, Tab.VII und Kap.VI, 1) charakterisiert worden.

2. Umsetzung von CF_3SO_2Cl mit $[\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]^-$.

Bei der Einwirkung von CF_3SO_2Cl auf $Na[\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]$ entsteht nicht, wie erwartet wurde, $\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3SO_2CF_3$, man erhielt stattdessen neben $\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ Bis(trifluormethansulfinato)-molybdän, $(CF_3SO_2)_2Mo$, gemäß folgender Gleichung:

$$4\ CF_3SO_2Cl + 3\ Na[\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3] \xrightarrow{THF} 2\ (CF_3SO_2)_2Mo + \pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3Cl + 3\ NaCl + 6\ CO + \{(C_5H_5)_2\} \qquad (19)$$

$(CF_3SO_2)_2Mo$ ist hellolivfarben, schwach löslich in THF und unlöslich in Äther.

3. Umsetzung von CF_3SO_2Cl mit $[\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)]_2$.

Während es sich bei den bisher bekannten Trifluormethansulfonyl-Komplexen [7, 8, 25] des Mangans, Rheniums, Eisens und Kobalts um stabile Verbindungen handelt, ist

das <u>π-Cyclopentadienyl-monocarbonyl(trifluormethansulfonyl)-nickel</u>, π-$C_5H_5Ni(CO)SO_2CF_3$, thermisch unbeständig. Es zersetzt sich schon oberhalb -10°C und entsteht durch Umsetzung von CF_3SO_2Cl mit $[\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)]_2$ in n-Heptan bei -20°. IR-spektroskopisch kann die Verbindung in CH_2Cl_2-Lösung identifiziert werden.

<u>Tab.III: IR-Absorptionsfrequenzen von π-$C_5H_5Ni(CO)SO_2CF_3$</u>:

Zuordnung	Frequenzen
$\nu(C-O)$	2040 sst
$\nu_{as}(SO_2)$	1240 sch
$\nu_s(SO_2)$	1070 m
$\nu(CF_3)$	1140 m
	1165 s-m

Die angegebenen IR-Frequenzen sind charakteristisch für einen Trifluormethansulfonyl-Metallkomplex, in dem, wie beim π-$C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$, die RSO_2-Gruppe über den Schwefel an das Metall gebunden ist (<u>S-Sulfinatokomplex</u>). Ersetzt man bei obiger Reaktion das unpolare n-Heptan durch THF und arbeitet bei Raumtemperatur, so bildet sich <u>Bis(trifluormethansulfinato)-nickel</u>, $(CF_3SO_2)_2Ni(THF)_2$, neben Nickelchlorid, $NiCl_2 \cdot 1{,}5$ THF:

$$2\ CF_3SO_2Cl + [\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)]_2 \xrightarrow[\text{R.T.}]{\text{THF}} NiCl_2 + (CF_3SO_2)_2Ni + 2\ CO + \{(C_5H_5)_2\} \qquad (20)$$

Diese erstmalig dargestellte Verbindung ist farblos, löslich in THF, mäßig löslich in Äther und unlöslich

in Kohlenwasserstoffen.

Im Gegensatz zu den S-Sulfinatokomplexen, π-$C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$ und π-$C_5H_5Ni(CO)SO_2CF_3$ dürfte bei den Verbindungen des Typs, $(CF_3SO_2)_2M \cdot x$ THF (M = Mo, Fe, Ni; x = 0, 1,65, 2), der CF_3SO_2-Rest über beide Sauerstoffatome an das Metall gebunden sein (Doppel-O-Sulfinatokomplex, vgl. Kap. IV, 3, Tab. VII).

Die bei den Reaktionen 2, 8 und 20 entstehenden Metalldihalogenide, $FeCl_2$ und $NiCl_2$, kristallisieren immer mit 1,5 Mol THF. Dagegen beschreiben S.Herzog und Mitarbeiter [29] ein $FeCl_2 \cdot 2$ THF und ein $NiCl_2 \cdot 2$ THF. Diese Ergebnisse konnten nicht bestätigt werden.

Da von den möglichen Halogeniden des dimeren π-Cyclopentadienyl-monocarbonyl-nickels, π-$C_5H_5Ni(CO)X$ (X = Cl, Br, J), nur das Jodid einigermaßen beständig ist (Zers.punkt: Ca. 20°C) [21, 30], durch Substitution der CO-Gruppe mit Triphenylphosphin aber recht stabile Verbindungen des Typs π-$C_5H_5NiP(C_6H_5)_3X$ (X = Cl: Zers.punkt = 140°C [31], X = J: Fp = 140-141°C [21]) zugänglich sind, ist der Versuch unternommen worden, das bei der Reaktion von CF_3SO_2Cl mit $[\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)]_2$ gebildete π-$C_5H_5Ni(CO)SO_2CF_3$ mit $P(C_6H_5)_3$ zu stabi-

---

29) S.Herzog, K.Gustav, E.Krueger, H.Oberender und R.Schuster, Z. Chem. 3, 428 (1963).

30) E.O.Fischer u. Ch.Palm, Chem. Ber. 91, 1725 (1958).

31) M.van den Akker und F.Jellinek, Rec. Trav. Chim. (PAYS BAS) 86, 897 (1967).

lisieren. Neben geringen Mengen π-$C_5H_5NiP(C_6H_5)_3Cl$, das nach dem IR-Spektrum identisch mit dem von M.van den Akker und F.Jellinek [31] dargestelltem Produkt war, konnte jedoch nur Triphenylphosphinoxid, aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Anscheinend wurde das Triphenylphosphin von der CF_3SO_2-Gruppe zu $(C_6H_5)_3PO$ oxydiert.

III. Das Verhalten von Organosulfonylchloriden gegenüber reinen und substituierten Metallcarbonylen.

Wie E.Lindner, H.Weber und G.Vitzthum [7, 32] gezeigt haben, reagiert CF_3SO_2Cl mit einkernigen Metallcarbonylen, $M(CO)_6$ (M = V, Cr, Mo, W), $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$, unter Bildung von Trifluormethansulfonylmetallchloriden, CF_3SO_2MCl:

$$CF_3SO_2Cl + M(CO)_n \longrightarrow CF_3SO_2MCl + n\ CO \qquad (21)$$

(M = V, Cr, Mo, W, Fe, Ni; n = 6, 5, 4)

Als Zwischenprodukt ist für M = W, Fe ein CO-haltiger Komplex der allgemeinen Formel $CF_3SO_2M(CO)_4Cl$ isoliert, für M = Ni dagegen auf Grund des IR-Spektrums wahrscheinlich gemacht worden.

Gemäß Gl. 17 läßt sich auch hier als einleitender Reaktionsschritt eine heterolytische Spaltung der CF_3SO_2Cl-Molekel annehmen. Das gebildete Cl^+-Ion wird vom Metallcarbonyl zum Chloridion reduziert, und das Metallcarbo-

---

32) H.Weber, Dissertation Universität Erlangen - Nürnberg 1968.

nyl zum $[M(CO)_4]^{2+}$-Kation oxydiert. Das Kation, $[M(CO)_4]^{2+}$, und die Anionen, $CF_3SO_2^-$ und Cl^-, vereinigen sich dann zum Trifluormethansulfonyl-tetracarbonyl-metallchlorid, das in polaren Solvenzien, wie THF, unter CO-Abgabe in das Trifluormethansulfonyl-metallchlorid übergeht:

$$CF_3SO_2Cl \longrightarrow [CF_3SO_2]^- + Cl^+ \quad (22)$$

$$Cl^+ + 2\,e \longrightarrow Cl^- \quad (23)$$

$$M(CO)_n \longrightarrow [M(CO)_4]^{2+} + (n-4)\,CO + 2\,e \quad (24)$$

$$[M(CO)_4]^{2+} + Cl^- + [CF_3SO_2]^- \longrightarrow CF_3SO_2M(CO)_4Cl \quad (25)$$

$$CF_3SO_2M(CO)_4Cl + 2\,THF \longrightarrow CF_3SO_2MCl\cdot 2\,THF + 4\,CO \quad (26)$$

Grundsätzlich läßt sich noch ein zweiter Reaktionsverlauf diskutieren:

$$4\,RSO_2Cl \longrightarrow 4\,[RSO_2]^+ + 4\,Cl^- \quad (27)$$

$$2\,[RSO_2]^+ + 4\,e \longrightarrow 2\,[RSO_2]^- \quad (28)$$

$$2\,[RSO_2]^+ + 2\,e \longrightarrow (RSO_2)_2 \quad (29)$$

$$2\,M(CO)_n \longrightarrow 2\,M^{3+} + 6\,e + 2n\,CO \quad (30)$$

$$2\,M^{3+} + 2[RSO_2]^- + 4\,Cl^- \longrightarrow 2\,RSO_2MCl_2 \quad (31)$$

$$4\,RSO\,Cl + 2\,M(CO)_n \longrightarrow 2\,RSO_2MCl_2 + 2n\,CO + (RSO_2)_2 \quad (32)$$

Welcher Reaktionsweg beschritten wird, dürfte abhängig sein

a) von der Elektronegativität des Restes R und

b) vom verwendeten Metallcarbonyl.

Je elektronegativer R ist, z.B. R = CF_3, umso stabiler müßte ein Sulfinatanion, $[RSO_2]^-$, umso begünstigter eine heterolytische Spaltung im Sinne der Gl. 22 sein.

Andererseits müßte ein Sulfonyliumkation, $[RSO_2]^+$, umso beständiger sein, je elektropositiver R ist. Die Reaktion würde dann nach Gl. 27 ablaufen.
Voraussetzung ist allerdings, daß sich das betreffende Metallcarbonyl bis zur dreiwertigen Stufe oxydieren läßt. Ist dies nicht der Fall, so werden die Gl. 22 bis 26 bevorzugt.
Beweise für die Existenz eines Sulfonyliumkations lieferten E.Lindner und H.Weber [33] mit der Darstellung des p-Dimethylamino-benzolsulfonylium-hexafluoroantimonats(V) durch Umsetzung von p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid mit $Ag[SbF_6]$, dem die starke Lewissäure SbF_5 zugrunde liegt:

$$p\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4SO_2Cl + Ag[SbF_6] \xrightarrow[-25^o]{fl.SO_2} AgCl + [p\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4SO_2][SbF_6] \qquad (33)$$

1. Umsetzung von p-Toluolsulfonylchlorid mit $Fe(CO)_5$- und $Ni(CO)_4$.

CF_3SO_2Cl reagiert mit $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$ schon bei -20 bis -30°C innerhalb von 1-2 Stunden, p-Toluolsulfonylchlorid dagegen erst bei Raumtemperatur und da sehr langsam. Die nach der Aufarbeitung anfallende braunrote Eisenverbindung erweist sich analytisch und IR-spektroskopisch als p-Toluolsulfonyleisendi-

---

33) E.Lindner und H.Weber, Chem. Ber. 101, 2832 (1968).

chlorid, $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2 \cdot 1\ THF$,

$$4\ RSO_2Cl + 2\ Fe(CO)_5 \xrightarrow[R.T.]{THF} 2\ RSO_2FeCl_2 + 10\ CO + \{(RSO_2)_2\} \qquad (34)$$

$(R = p\text{-}CH_3C_6H_4)$

das selbst im Hochvakuum bei Raumtemperatur sein Kristalltetrahydrofuran nicht abgibt. Dieser neudargestellte Komplex ist nicht luftempfindlich, löst sich sehr gut in THF, dagegen nur mäßig in Aceton, CH_2Cl_2, Benzol, Äther und ist unlöslich in Wasser und Kohlenwasserstoffen. Der Paramagnetismus von 6,39 B.M. beweist das Vorliegen von high-spin-Fe^{3+}.

Ganz anders verläuft die Umsetzung von p-Toluolsulfonylchlorid mit $Ni(CO)_4$. Nach dreitägiger Reaktionszeit erhält man ein ockerfarbenes, in THF lösliches Produkt, dem auf Grund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums die Formel $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NiCl \cdot 0{,}5\ THF$ zukommt.

$$p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl + Ni(CO)_4 \xrightarrow[R.T.]{THF} p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NiCl + 4\ CO \qquad (35)$$

Da Fe^{2+} leicht in Fe^{3+} übergeht, wogegen beim Nickel die Oxydationsstufe +II am beständigsten ist, erklärt sich so zwanglos das unterschiedliche chemische Verhalten von $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$ gegenüber p-Toluolsulfonylchlorid.

2. Umsetzung von p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid mit $Fe(CO)_5$.

p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid reagiert mit

$Fe(CO)_5$ noch träger als p-Toluolsulfonylchlorid. Die Umsetzung muß in einem Einschlußrohr bei 60°C durchgeführt werden. Man erhält wegen des stark elektropositiven Restes R = p-$(CH_3)_2NC_6H_4$ auch hier einen Fe(III)-Komplex, <u>p-Dimethylamino-benzolsulfinato-eisen(III)dichlorid</u>, mit der durch Elementaranalyse und IR-Spektrum gesicherten Formel:

p-$(CH_3)_2NC_6H_4SO_2FeCl_2 \cdot 0,5$ THF.

$$4\ RSO_2Cl + 2\ Fe(CO)_5 \xrightarrow[\text{THF, } 60^\circ]{\text{Einschl.rohr}} 2\ RSO_2FeCl_2 + 10\ CO + \{(RSO_2)_2\} \qquad (36)$$

(R = p-$(CH_3)_2NC_6H_4$)

Der erniedrigte Magnetismus von 5,33 B.M. weist auf eine Metall-Metall-Wechselwirkung hin, da für einen Fe^{3+}-Komplex mit d^5-Konfiguration nach der "Nur-Spin-Formel" ein magnetisches Moment von 5,92 B.M. zu erwarten ist.

<u>3. Umsetzungen von p-Toluolsulfonylchlorid mit $Cr(CO)_4$bipy bzw. $Ni(CO)_2$bipy.</u>

Auch bei der Einwirkung von p-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ auf substituierte Metallcarbonyle, wie $Cr(CO)_4$bipy bzw. $Ni(CO)_2$bipy, kann eine unterschiedliche Reaktionsweise, die von der Oxydierbarkeit des Metalles abhängt, festgestellt werden.

Mit $Cr(CO)_4$bipy bildet sich <u>p-Toluolsulfinato-2,2'-bipyridyl-chrom(III)dichlorid</u>, p-$CH_3C_6H_4SO_2CrbipyCl_2 \cdot$THF, in dem das Chrom in der Oxydationsstufe +III vorliegt:

$$4\ RSO_2Cl + 2\ Cr(CO)_4bipy \xrightarrow[THF,\ 60^o]{Einschl.rohr} 8\ CO + \left\{(RSO_2)_2\right\} + 2\ RSO_2CrbipyCl_2 \cdot THF \quad (37)$$

(R = p-$CH_3C_6H_4$; bipy = 2,2'-Bipyridyl)

Die grüne, luftbeständige Chrom(III)-Verbindung ist durch Elementaranalyse und IR-Spektrum gesichert. Sie löst sich in Nitromethan, worin sie praktisch keine Leitfähigkeit zeigt, ist unlöslich in THF und zersetzt sich in Wasser und Aceton. Der erniedrigte Paramagnetismus von 2,76 B.M. deutet auch hier auf eine Cr-Cr-Wechselwirkung hin. Nach der "Nur-Spin-Formel" beträgt der Magnetismus für Cr^{3+} mit d^3-high-spin-Konfiguration 3,87 B.M.

Mit $Ni(CO)_2bipy$ entsteht <u>p-Toluolsulfinato-2,2'-bipyridyl-nickel(II)chlorid</u>, p-$CH_3C_6H_4SO_2NibipyCl$, dessen Zusammensetzung ebenfalls analytisch und IR-spektroskopisch bewiesen ist:

$$RSO_2Cl + Ni(CO)_2bipy \xrightarrow[THF,\ 60^o]{Einschl.rohr} RSO_2NibipyCl + 2\ CO \quad (38)$$

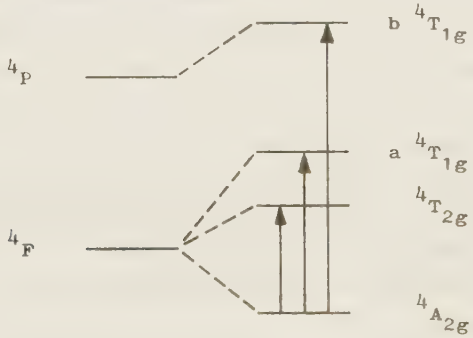
(R = p-$CH_3C_6H_4$)

Im Gegensatz zum $Cr(CO)_4bipy$ führt die Reaktion hier nur zur Oxydationsstufe +II des Metalls.

Der hellgrüne, luftbeständige Nickel-Komplex ist unlöslich in THF und zersetzt sich im Wasser und Aceton. Das gefundene magnetische Moment von 3,67 B.M. steht in Übereinstimmung mit der Theorie, da für Ni^{2+} als d^8-Ion zum "Nur-Spin"-Wert von 2,83 B.M. im verzerrt

oktaedrischen Ligandenfeld noch hohe Bahnmomentbeiträge zu erwarten sind.

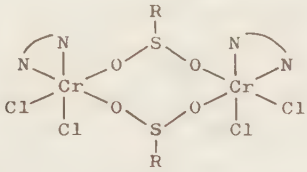
Das Elektronenspektrum von p-$CH_3C_6H_4SO_2CrbipyCl_2 \cdot THF$ deutet auf eine pseudooktaedrische Umgebung des Zentralatoms (Cr) hin. Bei einem oktaedrisch konfigurierten Cr(III)-Komplex (d^3-System) sind der Theorie nach (ohne Aufspaltung) mindestens drei Übergänge spinerlaubt:



Das Reflexionsspektrum des p-$CH_3C_6H_4SO_2CrbipyCl_2 \cdot THF$ zeigt bei 16 000 cm^{-1} eine Bande, die der langwelligsten Elektronenübergangsbande $^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$ entspricht.

Die IR-Spektren geben zusätzlich darüber Auskunft, ob ein S-Sulfinato-, Mono-O-Sulfinato- oder Doppel-O-Sulfinato-Komplex vorliegt (vgl. Kap. IV, 3). Eine breite, sehr starke Bande bei 975 cm^{-1} im IR-Spektrum von p-$CH_3C_6H_4SO_2CrbipyCl_2 \cdot THF$ spricht für einen Doppel-O-Sulfinato-Komplex, in dem die RSO_2-Gruppe als

intermolekulare Brücke fungiert. Da die Verbindung in Nitromethan praktisch keine Leitfähigkeit (v = 1265,9 $l \cdot Mol^{-1}$, μ = 4,81 $cm^2 \cdot {}^{-1} \cdot Mol^{-1}$) zeigt, kann für sie folgende Struktur vorgeschlagen werden:

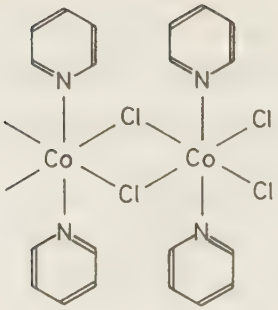


In seinem Aufbau läßt sich p-Toluolsulfinato-monochloro-2,2'-bipyridyl-nickel(II), p-$CH_3C_6H_4SO_2$NibipyCl, mit Dichloro-2,2'-bipyridyl-nickel(II), NibipyCl$_2$, vergleichen, das R.H.Lee, E.Griswold und J.Kleinberg [34] aus $[Ni(bipy)_3]Cl_2$ durch eine kontrollierte thermische Zersetzung dargestellt haben. Diese Verbindung ist isostrukturell mit α-CobipyCl$_2$. Da letzteres ein Absorptionsspektrum zeigt, das jenem des violetten α-$Co(py)_2Cl_2$ (py = Pyridin) gleicht, schließen die oben genannten Autoren auf einen ähnlichen Bau von NibipyCl$_2$ und α-$Co(py)_2Cl_2$. Röntgenstrukturuntersuchungen [35] an α-$Co(py)_2Cl_2$ zeigen, daß der Kristall aus polymeren Ketten von Oktaedern besteht, die über zwei Chloratome verbrückt werden. Die beiden Pyridinliganden sind in trans-Stellung angeordnet:

---

34) R.H.Lee, E.Griswold und J.Kleinberg, Inorg. Chem. 3, 1278 (1964).

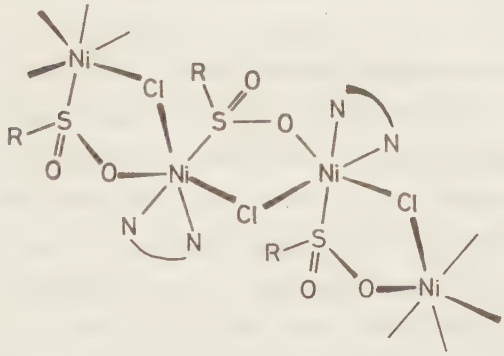
35) J.D.Dunitz, Acta Cryst. 10, 307 (1957); E.Ferroni u. E.Bondi, J.inorg.nucl.Chem. 8, 458 (1958).



Es wird als wahrscheinlich angenommen, daß α-CobipyCl$_2$ und NibipyCl$_2$ ebenfalls eine polymere, oktaedrisch konfigurierte Struktur besitzen. Jedoch müssen hier die Stickstoffatome des 2,2'-Bipyridyls cis-Positionen besetzen.

Auf Grund des Elektronenspektrums und der magnetischen Messung wird auch für p-$CH_3C_6H_4SO_2$NibipyCl eine gleiche Struktur als wahrscheinlich angesehen. Während die bei 7082 cm^{-1} auftretende Bande geringer Intensität dem $^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$-Übergang zuzuordnen ist, entspricht diejenige bei 14 285 cm^{-1} dem $^3A_{2g} \longrightarrow$ a $^3T_{1g}$-Übergang. Das dritte Maximum ($^3A_{2g} \longrightarrow$ b $^3T_{1g}$) kann dem Elektronenspektrum nicht entnommen werden, da es von einer intensiven Charge-transfer-Bande überdeckt wird. Nachdem das IR-Spektrum des RSO_2NibipyCl bei 1249 cm^{-1} eine Bande mittlerer Intensität zeigt, die auf eine endständige SO-Valenzschwingung hinweist, andererseits aber bei 1148 (m-st) cm^{-1} und 1160 (st) cm^{-1} zwei wei-

tere Banden (ν_{as}(SONi)) auftreten, sprechen alle Tatsachen dafür, daß die RSO_2-Gruppe als Brücke sowohl über den Schwefel als auch über einen Sauerstoff an die Nickelatome koordiniert ist:



Tab. IV: Einige charakteristische Eigenschaften der Monobipy-Komplexe (R = p-$CH_3C_6H_4$):

Verbindung	Farbe	μ_{eff} (B.M.)	Leitfähigkeit ($cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$)
$[RSO_2CrbipyCl_2]_2 \cdot 2THF$	grün	2,76	4,81
$[RSO_2NibipyCl]_n$	hellgrün	3,67	——

IV. Das Verhalten von p-Toluolsulfinato-eisen(III)-dichlorid bzw. Metall(II)salzen von Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel gegenüber Natrium-p-toluolsulfinat.

1. Umsetzung von p-$CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2$ mit p-$CH_3C_6H_4SO_2Na$.

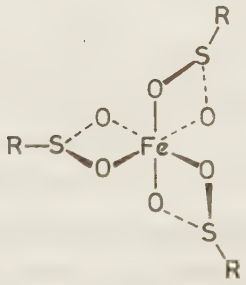
p-Toluolsulfinato-eisen(III)dichlorid reagiert in THF

sofort mit Natrium-p-toluolsulfinat unter Bildung des gelben, in THF etwas und in Wasser unlöslichen Tris-p-toluolsulfinato-eisens(III), $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_3Fe\cdot 0{,}5\ H_2O$.

$$RSO_2FeCl_2 + 2\ NaSO_2R \xrightarrow[R.T.]{THF} (RSO_2)_3Fe + 2\ NaCl \qquad (39)$$

$(R = p\text{-}CH_3C_6H_4)$

Die Verbindung wurde durch Elementaranalyse, ihr chemisches Verhalten gegenüber Donatorliganden (vgl. Kap. VI, 2) und das IR-Spektrum (s. Kap. IV, 3, Tab. VIII) identifiziert. Die RSO_2-Gruppen sind nach dem IR-Spektrum über beide Sauerstoffatome an das Metall gebunden, d.h. der komplex ist wahrscheinlich oktaedrisch konfiguriert. Geht man von der Annahme aus, daß die RSO_2-Gruppe nur cis-Positionen besetzt, so muß der Doppel-O-Sulfinato-Komplex monomer gebaut sein:



Es kann jedoch auch davon ausgegangen werden, daß die drei RSO_2-Gruppen an jedem Eisenatom dreidimensional mit weiteren Eisenatomen verknüpft sind, womit jede

Oktaedereinheit mit drei weiteren Oktaedern über eine Oktaederkante verbunden ist.

2. Umsetzung von MCl_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) bzw. $FeSO_4$ mit $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$.

Da im $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2$ durch Umsetzung mit $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$ unabhängig vom Molverhältnis der Ausgangsprodukte, beide Chloratome durch die p-Toluolsulfinato-Gruppe ersetzbar sind, sollte es möglich sein, Diorganosulfinato-Komplexe auch von zweiwertigen Metallionen herzustellen. Tatsächlich reagieren Metall(II)-salze in wässriger Lösung sofort mit $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$ unter Bildung der unlöslichen Komplexe Bis-p-toluolsulfinato-di-aquo-metall(II), $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2M(OH_2)_2$,

$$MCl_2 + 2\ NaSO_2C_6H_4CH_3 + 2\ H_2O \xrightarrow[R.T.]{H_2O} (p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2M(OH_2)_2 + 2\ NaCl \qquad (40)$$

(M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

welche in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und mit Ausnahme des Cr-Komplexes luftbeständig sind.

Wegen der extremen Luftempfindlichkeit von $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Cr(OH_2)_2$ kann keine Elementaranalyse durchgeführt werden, da die Substanz im Sauerstoffstrom explodiert.

Alle anderen Komplexe konnten sowohl durch die Elementaranalyse als auch das IR-Spektrum gesichert werden.

Tab. V: Charakteristische Eigenschaften der Bis-p-toluolsulfinato-di-aquo-metall(II)-Verbindungen ($R = p\text{-}CH_3C_6H_4$):

Verbindung	Farbe	unlösl. in	beständig in Luft
$(RSO_2)_2Cr(OH_2)_2$	hellblau	H_2O,THF,Äther,KW	sehr unbest.
$(RSO_2)_2Mn(OH_2)_2$	weiß	H_2O,THF,Äther,KW	beständig
$(RSO_2)_2Fe(OH_2)_2$	grauweiß	H_2O,THF,Äther,KW	beständig
$(RSO_2)_2Co(OH_2)_2$	rosa	H_2O,THF,Äther,KW	beständig
$(RSO_2)_2Ni(OH_2)_2$	hellgrün	H_2O,THF,Äther,KW	beständig

Inzwischen sind von C.W.Dudley und C.Oldham [9] Bis-benzolsulfinato-di-aquo-metall(II)-Komplexe des Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers dargestellt worden. Auf Grund der in Tab. VIII (s. Kap. IV, 3) angegebenen SO_2-Valenzschwingungen und des Lösungsverhaltens besitzen diese die gleiche Struktur wie die entsprechenden p-Toluolsulfinato-Verbindungen. Sie zeigen Absorptionen im Gebiet von 3500-3200 cm^{-1}, die auch nach dem Erhitzen mit 2,2'-Dimethoxypropan wieder auftreten. Diese Tatsache bestätigt die Gegenwart von koordiniertem Wasser [9].

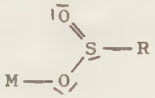
3. Diskussion der IR-Spektren, Struktur- und Bindungsfragen von Verbindungen des Typs RSO_2MCl_x ($M=Fe, x=2$, $R = p\text{-}CH_3C_6H_4$, $p\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4$; $M = Ni$, $x = 1$, $R = p\text{-}CH_3C_6H_4$) und $(RSO_2)_2M$.

In Sulfinatokomplexen des Typs RSO_2M gibt es grundsätz-

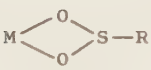
lich vier Möglichkeiten der Verknüpfung der RSO_2-Gruppe mit dem Metall:

1.) <u>S-Sulfinato-Komplexe</u>, das Metall ist direkt an den Schwefel gebunden:

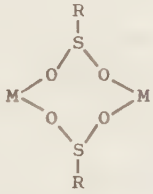
2.) <u>Mono-O-Sulfinato-Komplexe</u>, das Metall ist über einen Sauerstoff an die RSO_2-Gruppe gebunden:



3.) <u>Doppel-O-Sulfinato-Komplexe</u>, das Metall ist über beide Sauerstoffatome an die RSO_2-Gruppe gebunden:

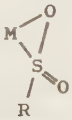


intramolekular

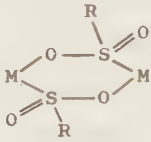


intermolekular

4.) O-S-Sulfinato-Komplexe, das Metall ist über ein Schwefel- und ein Sauerstoffatom an den RSO_2-Rest gebunden:

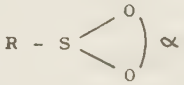


intramolekular

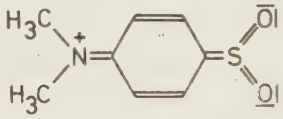


intermolekular

Eine gewisse Entscheidung, welcher Typ vorliegt, kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie getroffen werden.
Die Frequenzdifferenz der asymmetrischen und symmetrischen SO_2-Valenzschwingung in Sulfinato- bzw. Sulfonylium-Komplexen ist bekanntlich abhängig vom OSO-Winkel α:



Die Differenz nimmt zu mit größer werdendem Winkel α, bei sp^2- Hybridisierung des Schwefels erreicht er mit 120° sein Maximum. Dieser Wert wird in dem von E.Lindner und H.Weber [33] erstmals synthetisierten p-Dimethylamino-benzolsulfonylium-Kation tatsächlich erreicht.



die Frequenzdifferenz zwischen $\nu_{as}(SO_2)$ (1418 cm^{-1}) und $\nu_s(SO_2)$ (1195 cm^{-1}) beträgt hier 223 cm^{-1}.
Liegt ein S-Sulfinato-Komplex vor, so beträgt die Frequenzdifferenz im allgemeinen 150-200 cm^{-1}. Während die asymmetrische SO_2-Valenzschwingung in diesem Falle zwischen 1100 und 1250 cm^{-1} absorbiert, erscheint die $\nu_s(SO_2)$ zwischen 1000 und 1100 cm^{-1}. Beide Frequenzen sind gegenüber dem freien Sulfination kurzwellig verschoben.

Für eine O-Sulfinatobindung ist es charakteristisch, daß mindestens eine SO_2-Valenzschwingung (ν_s, Mono-O-Sulfinato-Komplex) oder sogar beide SO_2-Valenzschwingungen ($\nu_s + \nu_{as}$, Doppel-O-Sulfinato-Komplex) im Vergleich zum freien Sulfination langwellig verschoben sind. Die Frequenzdifferenz bei Doppel-O-Sulfinato-Komplexen ergibt sich in der Regel zu 30 bis 80 cm^{-1}, ist also außerordentlich gering.
Im Falle eines"gemischten" O-S-Sulfinato-Komplexes ist die endständige SO-Valenzschwingung gewöhnlich im Bereich zwischen 1150 und 1300 cm^{-1}, die asymmetrische SOM-Schwingung dagegen bei 1150 cm^{-1} zu erwarten.
Die asymmetrischen SO_2-Valenzschwingungen in den Trifluormethansulfinato-metallchloriden des Eisens und Nickels absorbieren, obwohl vermutlich Doppel-O-Sulfinato-Komplexe vorliegen, überraschend kurzwellig (vgl. Tab. VI, S. 38). Eine eindeutige Zuordnung läßt sich nicht treffen, da sie in den Bereich der CF_3-Valenzschwingungen fallen. Die kurzwellige Lage hängt möglicherweise damit zusammen, daß die asymmetrischen CF_3- und SO_2-Valenzschwingungen miteinander koppeln, nachdem die asymmetrischen CF_3-Valenzschwingungen bei relativ niedrigen Frequenzen liegen.
Eine breite, unaufgelöste Bande zwischen 1038 und 891 cm^{-1} im Spektrum des p-Toluolsulfinato-nickelchlo-

rids stützt die Annahme, daß der p-$CH_3C_6H_4SO_2$-Rest über beide Sauerstoffatome an das Nickel koordiniert ist (Doppel-O-Sulfinato-Komplex).

Tab. VI: SO_2- und C-S-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) von Organosulfinato-metallchloriden des Eisens und Nickels (fest/KBr):

Verbindung	$\nu_s(SO_2)$	$\nu(CF_3)$ + $\nu_{as}(SO_2)$	$\nu(C-S)$
$CF_3SO_2FeCl(THF)_2$	1001 sst	1156 st 1192 sst	745 ss
$CF_3SO_2NiCl(THF)_2$	975 sst	1154 st 1192 sst	724 s
$RSO_2FeCl_2 \cdot 1$ THF	950 sst,b		
$R'SO_2FeCl_2 \cdot 0,5$ THF	1040 st	1122 st	
$RSO_2NiCl \cdot 0,5$ THF	891 -	1038 *	

R = p-$CH_3C_6H_4$

R' = p-$(CH_3)_2NC_6H_4$

* In diesem Bereich erscheint eine äußerst breite, nicht aufgelöste Bande.

Für die Bis(trifluormethansulfinato)-metalle des Molybdäns, Eisens und Nickels gilt das gleiche wie für die entsprechenden Trifluormethansulfinato-metallchloride, auch hier wird wahrscheinlich der Doppel-O-Sulfinato-Bindungstyp bevorzugt (vgl. Tab. VII, S. 39).

Tab. VII: SO_2-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) von Bis-(trifluormethansulfinato)-Komplexen des Typs $(CF_3SO_2)_2M \cdot x$ THF (M = Mo, Fe, Ni; x = 0, 1,65, 2; fest/KBr):

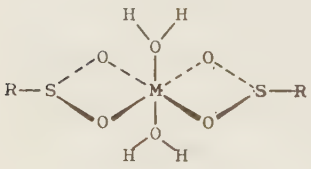
Verbindung	$\nu_{as}(SO_2) + \nu(CF_3)$	$\nu_s(SO_2) + \nu(CF_3)$
$(CF_3SO_2)_2Mo$	1175 sst, b	1075 st
		1029 m-st
		1014 sch
$(CF_3SO_2)_2Fe \cdot 1,65$ THF	1188 sst	1063 st
	1165 sst	1043 m
		1014 m
$(CF_3SO_2)_2Ni \cdot 2$ THF	1192 sst	1053 st
	1166 sst	1040 st
		1010 st

Eindeutig sind die Spektren der Bis(p-toluolsulfinato)-metallkomplexe des Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts und Nickels. Auf Grund der geringen Frequenzdifferenz liegen hier Doppel-O-Sulfinato-Komplexe vor (vgl. Tab. VIII, S. 40).

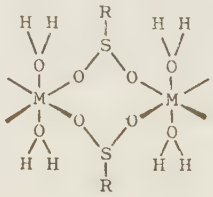
Tab. VIII: IR-Absorptionen der SO_2-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) von Benzol- und p-Toluolsulfinato-Komplexen (HA = $C_6H_5SO_2H$ [9], HB = p-$CH_3C_6H_4SO_2H$; fest/KBr):

Verbindung [9]	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	Verbindung	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$
			B_2Cr	970sst,b	940sst,b
A_2Mn	988	952	B_2Mn	994st	952st
A_2Fe	984	940	B_2Fe	994sst	963st
A_2Co	982	935	B_2Co	983st	963m-st
					938sst
A_2Ni	972	949	B_2Ni	984st	945sst
A_2Cu	962	910			
B_2Cu	1011	953	B_3Fe	947sst,b	

In allen Fällen läßt sich jedoch auf Grund des IR-Spektrums nicht in eindeutiger Weise feststellen, ob die RSO_2-Gruppe intra- oder intermolekular über beide Sauerstoffatome an das zentrale Metallatom gebunden ist. Zwei Strukturmodelle stehen daher zur Diskussion:



a)



b)

Die Schwerlöslichkeit der dargestellten Verbindungen läßt indessen vermuten, daß die polymere Struktur (b) bevorzugt wird.

4. Elektronenspektren.

Zur Strukturaufklärung der Organosulfinato-metallchloride bzw. Bis(organosulfinato)-metalle(II) eignen sich vor allem die Elektronenspektren.
Im Reflexionsspektrum des $CF_3SO_2NiCl(THF)_2$ [7, 32] treten bei 7140 und 11 900 cm^{-1} zwei Banden relativ geringer und bei etwa 27 000 cm^{-1} eine Bande hoher Intensität auf. Führt man mit dem gleichen Komplex eine Extinktionsmessung in THF durch, so sind die Maxima kurzwellig verschoben, außerdem spaltet die Bande bei 11 900 cm^{-1} auf (12 200 und 13 700 cm^{-1}). Die Extinktionskoeffizienten sind klein ($\varepsilon \approx 4$), während die schon erwähnte intensitätsstarke Bande, die in Lösung bei 27 800 cm^{-1} erscheint, einen ε-Wert von 53 besitzt. Aus der Lage der Bandenmaxima und ihren niedrigen ε-Werten geht hervor, daß das Ni-Atom im $CF_3SO_2NiCl(THF)_2$ pseudooktaedrisch umgeben ist. Welchen Übergängen die einzelnen Banden zuzuordnen sind, geht aus Tab. IX hervor.

Tab. IX: Elektronenübergangsbanden von $CF_3SO_2NiCl(THF)_2$ (in cm^{-1}):

Bande	Übergang
ν_1 = 7140 (gef.)	$^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$
ν_2 = 11900 (gef.)	$^3A_{2g} \longrightarrow$ a $^3T_{1g}$ } aus ^3F bzw. ^3P
ν_3 = 20830 (ber.)	$^3A_{2g} \longrightarrow$ b $^3T_{1g}$ } aus ^3F bzw. ^3P

Analoge Verhältnisse liegen beim $CF_3SO_2FeCl(THF)_2$ vor; auch hier muß eine pseudooktaedrische Anordnung der Liganden CF_3SO_2, Cl und THF um das Eisenatom angenommen werden. Dies geht aus der Lage und der geringen Intensität, der für ein high-spin-d^6-System zu erwartenden einen Bande hervor, die bei 9430 cm^{-1} liegt und dem Übergang $^5T_{2g} \longrightarrow {}^5E_g$ entspricht.

Für die Bis(p-toluolsulfinato)-metallkomplexe kann auf Grund ihrer Identität mit den von C.W.Dudley und C.Oldham [9] dargestellten Bis(benzolsulfinato)-Verbindungen ebenfalls pseudooktaedrische Konfiguration angenommen werden.

V. Das Verhalten von Mono-organosulfinato-metallchloriden gegenüber zweizähnigen Donorliganden.

Läßt man auf Verbindungen des Typs RSO_2MCl, in denen in Lösung die volle Koordination nur durch Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen erreicht wird, zweizähnige, chelatbildende Liganden (abgek.: L) einwirken, so werden im ersten Reaktionsschritt nur die Lösungsmittelmoleküle, die im allgemeinen nur über geringe Donatoreigenschaften verfügen, verdrängt. Gelingt eine weitere Addition von Donatorliganden, so müßte eine Umorientierung in der Bindung der RSO_2-Gruppe an das Metall stattfinden.

1. Umsetzung von CF_3SO_2MCl (M = Cr, Mo, Fe, Co, Ni) bzw. $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NiCl$ mit 2,2'-Bipyridyl bzw. 1,10-Phenanthrolin.

Die Versuche zeigen, daß sich nachstehende Umsetzungs-

reihe aufstellen läßt:

$$\underset{\text{I}}{RSO_2MCl} \xrightarrow{+L} \underset{\text{II}}{RSO_2MLCl} \xrightarrow{+L} \underset{\text{III}}{RSO_2ML_2Cl} \xrightarrow{+L} \underset{\text{IV}}{[ML_3]^{2+}\,(RSO_2,Cl)^{2-}} \qquad (41)$$

Folgende drei Parameter lassen sich hierbei variieren:

1.) der Rest R, der stark elektronenziehender oder elektronendrückender Natur sein kann;

2.) das Metall, veränderlich in seiner Ionengröße;

3.) der Ligand (L); es kann wahlweise ein Ligand mit Donor- oder Acceptoreigenschaften verwendet werden.

CF_3SO_2CrCl [32] addiert wegen seiner Schwerlöslichkeit bei Raumtemperatur den Donatorliganden 2,2'-Bipyridyl (bipy) in keinem stöchiometrischen Verhältnis. Führt man die Reaktion dagegen im Einschlußrohr bei 70° und THF als Lösungsmittel durch, so erfolgt mit bipy und 1,10-Phenanthrolin (phen) sogar Zersetzung.

Auch CF_3SO_2MoCl [32] addiert nicht in der gewünschten Weise bipy. Indessen wird aus dem Reaktionsgemisch eine Verbindung der Zusammensetzung $O_2MobipyCl_2$ isoliert. Diese Verbindung konnte durch Elementaranalyse und IR-Spektrum wahrscheinlich gemacht werden. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, M.H.B.Stiddard und C.G.Hull [36] haben bisher nur das $OMobipyCl_3$ gesichert.

---

36) C.G.Hull und M.H.B.Stiddard, J. chem. Soc. A [London] 1966, 1633.

Die Trifluormethansulfonyl-metallchloride des Eisens, Kobalts und Nickels addieren jedoch in einem Zuge 2 Mol bipy oder phen pro Mol Ausgangsprodukt:

$$CF_3SO_2MCl + 2\ L \xrightarrow[R.T./60^o]{THF} CF_3SO_2ML_2Cl \qquad (42)$$

(M = Fe; L = bipy, phen. M = Co, Ni; L = bipy)

Bei der Addition von bipy oder phen an $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NiCl$ bleibt die Reaktion ebenfalls auf der Stufe III (Gl. 40, S. 43) stehen:

$$RSO_2NiCl + 2\ L \xrightarrow[60^o/120^o]{Einschl.rohr} RSO_2NiL_2Cl \qquad (43)$$

(R = $p\text{-}CH_3C_6H_4$; L = bipy, phen)

In der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsprodukte, RSO_2MCl, mit den genannten Donatorliganden zeigen sich charakteristische Unterschiede. Die folgende Reihe soll die abnehmende Reaktivität bei der Umsetzung mit bipy veranschaulichen:

$$R_fSO_2NiCl > R_fSO_2CoCl > R_fSO_2FeCl > RSO_2NiCl$$

(R_f = CF_3, R = $p\text{-}CH_3C_6H_4$)

In gleicher Weise nimmt der Ionenradius der zweiwertigen Metallionen zu; d. h. mit zunehmendem Ionenradius erfolgt der Einbau des Donatorliganden schwieriger.
Auch ein Ersatz der elektronegativen CF_3-Gruppe durch den elektropositiven p-Tolyl-Rest beeinflußt die Reaktionsfähigkeit. Während CF_3SO_2NiCl schon bei Raumtemperatur bipy aufnimmt, reagiert $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NiCl$ erst bei 60°. Dieser Unterschied kommt dadurch zustande, daß die

CF_3SO_2-Gruppe infolge ihres geringeren nucleophilen Charakters leichter als der p-$CH_3C_6H_4SO_2$-Rest als Anion ($CF_3SO_2^-$) abgespalten wird, und dadurch Koordinationsstellen freiwerden.

Sehr gut kann bei der Umsetzung von CF_3SO_2NiCl mit bipy beobachtet werden, daß die Addition des Liganden in zwei Reaktionsschritten erfolgt. Nach der Zugabe von bipy zur Reaktionslösung fällt ein hellgrüner Niederschlag ($CF_3SO_2NibipyCl$?) aus, der sich im Laufe von zwei Stunden aufhellt und farblos wird.

Bemerkenswerter Weise hat sich gezeigt, daß die Trifluormethansulfinatokomplexe der allgemeinen Zusammensetzung, $CF_3SO_2ML_2Cl$, anders strukturiert sind als die entsprechenden p-Toluolsulfinatoderivate, p-$CH_3C_6H_4SO_2ML_2Cl$. Im Gegensatz zu den letzteren weisen die CF_3SO_2-Verbindungen des Eisens, Kobalts und Nickels durchwegs einen erniedrigten Magnetismus (vgl. Tab. XI, S. 48) auf. Diese Tatsache kann nur mit einer Metall-Metall-Wechselwirkung in Übereinstimmung gebracht werden. Überraschenderweise stimmen die IR-Spektren von $[Febipy_3](CF_3SO_2)_2$ (vgl. Kap. VI, 1) und $CF_3SO_2Febipy_2Cl$ praktisch überein. Außerdem treten in den Eisen-, Kobalt- und Nickelkomplexen zwischen 200 und 300 cm^{-1} meist intensive Absorptionsbanden auf, die Metall-Chlor-Schwingungen zugeordnet werden können.

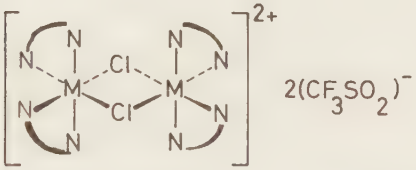
Tab. X: Einige charakteristische IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von Verbindungen der Bruttozusammensetzung $R_fSO_2ML_2Cl$ (M = Fe, Co, Ni; L = phen, bipy; R_f = CF_3; fest/KBr):

Verbindung	$\nu_{as}(SO_2)$ + $\nu(CF_3)$	$\nu_s(SO_2)$	ν(M-N)	ν(M-Cl)
$CF_3SO_2^-$	1158sch	1019m-st		
	1146sst			
	1125sch			
$[(FeL_2Cl)_2](R_fSO_2)_2$	1157sch	1021 m		
(L = phen)	1150sst			
	1140st			
	1126sch			
$[(FeL_2Cl)_2](R_fSO_2)_2$	1161sch	1018m-st	364s ?	210st?
(L = bipy)	1145sst			
	1128sch			
$[Co_2L_4Cl(R_fSO_2)](Cl,R_fSO_2)$	1159sst	1020m-st	374ss?	246st
(L = bipy)	1147sch	987 st	358ss?	
$[(NiL_2Cl)_2](R_fSO_2)_2$	1157sch	1022m-st	360s ?	284st
(L = bipy)	1146sst			

Berücksichtigt man noch, daß die Trifluormethansulfinatokomplexe des Eisens, Kobalts und Nickels Äquivalentleitfähigkeiten (vgl. Tab. XI, S. 48) von ternären Elektrolyten zeigen, so wird das Auftreten von $CF_3SO_2^-$-Anionen offensichtlich. Auf Grund der Löslichkeit der genannten Ver-

bindungen in Nitromethan kann eine polymere Struktur ausgeschlossen werden.

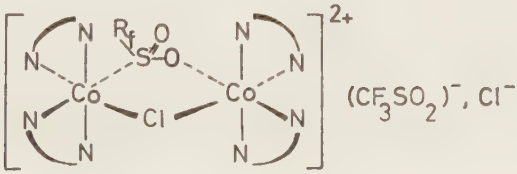
Faßt man diese Ergebnisse, die sich aus dem Magnetismus, dem IR-Spektrum und der Leitfähigkeit ergeben, zusammen, so kann für die μ-Dichloro-tetrakis(2,2'-Bipyridyl)-metall(II)-bis(trifluormethansulfinate) folgendes Strukturmodell vorgeschlagen werden:



M = Fe, Ni

Nach dem IR-Spektrum besteht beim $CF_3SO_2Cobipy_2Cl$ eine Ausnahme. Offensichtlich fungiert hier der CF_3SO_2-Rest einmal als Brückenligand und einmal als Anion:

$R_f = CF_3$



Tab. XI: Farben, magnetische Momente (in B.M.) und Äquivalentleitfähigkeiten (in $cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$), gemessen in Nitromethan von Verbindungen des Typs $[(ML_2Cl)_2](CF_3SO_2)_2$ (M = Fe, L = bipy, phen; M = Co, Ni, L = bipy):

Verbindung	Farbe	μ_{eff}	μ_{ber} (nur-spin)	Äquivalentleit
$[(FeL_2Cl)_2](R_fSO_2)_2$ (L = bipy)	dunkelrot-violett	1,97	4,90	155,4
$[(FeL_2Cl)_2](R_fSO_2)_2$ (L = phen)	ziegelrot		4,90	
$[Co_2L_4Cl(R_fSO_2)](Cl,R_fSO_2)$ (L = bipy)	rosa	0,08	3,87	
$[(NiL_2Cl)_2](R_fSO_2)_2$ (L = bipy)	grauweiß-rosa	2,46	2,83	140,7

Es erscheint einleuchtend, daß die CF_3SO_2-Gruppe in den vorstehend genannten Komplexen abgespalten wird, da infolge des induktiven Einflusses der CF_3-Gruppe der nucleophile Charakter sowohl des Schwefels als auch der Sauerstoffatome beträchtlich vermindert ist.
Die relativ hohe positive Ladung (Oxydationszahl +II) der Zentralatome wird durch die negative Ladungsübertragung der Donorliganden nahezu kompensiert. Nachdem somit das Metall keine elektrophilen, andererseits der CF_3SO_2-Rest keine nucleophilen Eigenschaften besitzt, tritt

Ionenpaarbildung ein.

In diesem Zusammenhang sei vermerkt, daß in den Trifluormethansulfinatokomplexen, π-$C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$ und π-$C_5H_5Ni(CO)SO_2CF_3$, die Metalle eine relativ niedrige Oxydationsstufe besitzen und somit gezwungen sind ihre negative Aufladung über eine d_π-d_π-Metall-Schwefelbindung an den CF_3SO_2-Rest weiterzugeben.

Die Abtrennung des p-$CH_3C_6H_4SO_2$-Restes gelingt wegen seiner elektropositiven Eigenschaften in keinem Falle.

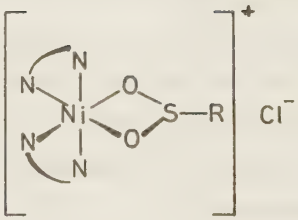
Leitfähigkeitsmessungen beim p-$CH_3C_6H_4SO_2Nibipy_2Cl$ in Nitromethan (v = 1045 $l \cdot Mol^{-1}$; μ = 72,1 $cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$) weisen auf einen binären Elektrolyten hin. In Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum liegt somit ein ionischer Doppel-O-Sulfinato-Komplex vor.

Tab. XII: Einige charakteristische IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs $[RSO_2NiL_2]Cl$ (R = p-$CH_3C_6H_4$, L = bipy, phen)

Verbindung	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	ν(Ni-N)
$[RSO_2Niphen_2]Cl$	1021 st	955 m	
$[RSO_2Nibipy_2]Cl$	1032 st	957 st	360 s ?
	1019 st		

Nachdem das IR-Spektrum von p-$CH_3C_6H_4SO_2Niphen_2Cl$ mit demjenigen des p-$CH_3C_6H_4SO_2Nibipy_2Cl$ übereinstimmt, kommt für beide Verbindungen folgender Strukturvorschlag in Frage:

R = p-$CH_3C_6H_4$



Tab. XIII: Eigenschaften von $[RSO_2NiL_2]Cl$

(R = p-$CH_3C_6H_4$; L = bipy, phen)

Verbindung	Farbe	μ_{eff} (B.M.)	KZ	Bindungstyp
$[RSO_2Nibipy_2]Cl$	hellgrün		6	Doppel-O-Sulfinato
$[RSO_2Niphen_2]Cl$	gelbgrün	3,61	6	Doppel-O-Sulfinato

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse läßt sich folgende Reihe mit abnehmender Nucleophilie aufstellen:

$$p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2^- > Cl^- > CF_3SO_2^-$$

D. h. abnehmende Nucleophilie verringert die Fähigkeit der genannten Liganden mit den Donatoren bipy und phen um die Koordinationsstellen am Metallion konkurrieren zu können.

Ionische Verbindungen des Typs $[ML_3](RSO_2,Cl)$ können bei der nach Gl. 41, S. 43 angegebenen Reaktionsreihe des-

wegen nicht isoliert werden, weil das $[ML_3]^{2+}$-Kation in Gegenwart koordinierbarer Anionen, besonders Cl^- und $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2^-$, in THF wahrscheinlich unbeständig ist.

Eine Erklärung dieses Verhaltens ergibt sich aus der Tatsache, daß in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante die Kation-Anion-Wechselwirkung zunimmt, Ionenpaarbildung eintritt und die Anionen dann mit den komplex fixierten Liganden um die Koordinationsstellen konkurrieren können. Dabei werden im allgemeinen in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante Nichtelektrolytkomplexe begünstigt [37, 38, 39].

2. Umsetzung von CF_3SO_2MCl (M = Fe, Ni) mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)-äthan (= DP).

Setzt man die Trifluormethansulfinato-metallchloride des Eisens und Nickels mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)-äthan um, so erfolgt zwar im ersten Reaktionsschritt eine Addition des Liganden, in weiteren Reaktionsfolgen wird jedoch überschüssiger Ligand oxydiert und dieser dann ebenfalls addiert. So kann als Endprodukt $(CF_3SO_2MDPCl)_2DPO_2$ (M = Fe, Ni) isoliert und mit Hilfe

---

37) K.Madeja, W.Wilke und S.Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 346, 306 (1966).

38) L.I.Katzin, J. inorg. nucl. Chem. 4, 187 (1957).

39) R.S.Drago u. K.F.Purcell, Progress in Inorganic Chemistry ed. by F.A.Cotton, Vol. 6, p. 271 ff., New York 1964.

der Elementaranalyse und des IR-Spektrums identifiziert werden.

Tab. XIV: P-O-, CF_3- und SO_2-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) von $(CF_3SO_2MDPCl)_2DPO_2$ (M = Fe, Ni; fest/KBr):

Verbindung	ν(P-O)	$\nu(CF_3)$ + $\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$
$(CF_3SO_2FeDPCl)_2DPO_2$	1190sch	1162 st 1150 sch	1125 m ??
$(CF_3SO_2NiDPCl)_2DPO_2$	1185sch	1146 st 1125m-st	1014 m

Bei der Nickelverbindung liegt vermutlich ein Mono-O-Sulfinato-Komplexe vor, der auf Grund des Magnetismus fünffach koordiniert ist.

Als Reduktionsprodukt erhält man im Falle der Umsetzung von CF_3SO_2FeCl mit DP Di-(trifluormethansulfenato)-bis-(tetrahydrofuran)-eisen(II), $(CF_3SO)_2Fe(THF)_2$ ($\nu(CF_3)$ = 1187 sch, 1163 sst; ν(SO) = 1063 st; fest/KBr).

Somit läßt sich folgender Reaktionsmechanismus diskutieren:

$$2\ CF_3SO_2FeCl \longrightarrow 2\ CF_3SO_2^- + 2\ Fe^{2+} + 2\ Cl^- \quad (44)$$

$$2\ CF_3SO_2^- + 4\ e \longrightarrow 2\ CF_3SO^- + 2\ O^{2-} \quad (45)$$

$$DP + 2\ O^{2-} \longrightarrow DPO_2 + 4\ e \quad (46)$$

$$2\ CF_3SO^- + Fe^{2+} \xrightarrow{THF} (CF_3SO)_2Fe(THF)_2 \quad (47)$$

$$2\ Cl^- + Fe^{2+} \longrightarrow FeCl_2 \quad (48)$$

$$2\ CF_3SO_2FeCl + DP \xrightarrow{THF} DPO_2 + (CF_3SO)_2Fe(THF)_2 + FeCl_2 \quad (49)$$

$$2\ CF_3SO_2FeCl + 2\ DP + DPO_2 \longrightarrow (CF_3SO_2FeDPCl)_2DPO_2 \quad (50)$$

Tab. XV: Eigenschaften von $(CF_3SO_2MDPCl)_2DPO_2$ (M = Fe, Ni) und $(CF_3SO)_2Fe(THF)_2$:

Verbindung	Farbe	μ_{eff} (B.M.)	Löslichkeit	
			lösl.in	unlösl.in
$(CF_3SO_2FeDPCl)_2DPO_2$	gelb	5,11	THF	Äther, KW
$(CF_3SO_2NiDPCl)_2DPO_2$	orange	diam.	——	THF, Benzol, KW
$(CF_3SO)_2Fe(THF)_2$	hellgelb		H_2O	THF, Benzol

3. Umsetzung von $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2$ mit 2,2'-Bipyridyl bzw. 1,10-Phenanthrolin.

Während sich bei der Einwirkung von bipy auf $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2$ kein einheitliches Produkt isolieren ließ, wurde mit phen eine Substanz der Zusammensetzung $[Fephen_3](Cl_2,p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)$ erhalten. Anscheinend verlaufen die Additionsreaktionen in diesem Falle äußerst unübersichtlich, da das IR-Spektrum, das auf einen S-Sulfinato-Komplex hindeutet, sich nicht mit der angegebenen Formel in Übereinstimmung bringen läßt. Das gemessene magnetische Moment von 1,33 B.M. deutet auf ein Fe^{3+}-Ion mit t_{2g}^5-Konfiguration hin. Solche magnetisch "anomalen" Komplexe, wie $[Febipy_3]^{3+}$ und $[Fephen_3]^{3+}$, haben bei Raumtemperatur gewöhnlich erhebliche Bahnmomentbeiträge zu ihren Momenten, so daß Werte von 2,3 B.M. erhalten werden.

VI. Das Verhalten von Bis-organosulfinato-metallen(II) (M = Mn, Fe, Co, Ni) bzw. Tris-p-toluolsulfinato-eisen(III) gegenüber zweizähnigen Donorliganden.

Auch bei Verbindungen des Typs $(RSO_2)_2M$ sollte man erwarten, daß sie Donatorliganden (L) addieren. Hier muß schon im ersten Reaktionsschritt eine Umorientierung der Bindung der RSO_2-Gruppe an das Metall erfolgen, da in diesen polymer gebauten Komplexen die Lösungsmittelmoleküle in trans-Stellung angeordnet sind, der Donatorligand, 2,2'-Bipyridyl, aber nur cis-Positionen besetzen kann.

1. Umsetzung von $(CF_3SO_2)_2M$ (M = Mo, Fe, Ni) bzw. $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2M$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) mit 2,2'-Bipyridyl.

Gemäß Gl. 41 lassen sich auch hier folgende Reaktionsschritte formulieren:

$$\underset{\text{I}}{(RSO_2)_2M} \xrightarrow{+L} \underset{\text{II}}{(RSO_2)_2ML} \xrightarrow{+L} \underset{\text{III}}{(RSO_2)_2ML_2} \xrightarrow{+L} \underset{\text{IV}}{[ML_3]^{2+} + 2\,(RSO_2)^-} \qquad (51)$$

$(CF_3SO_2)_2Mo$ reagiert mit bipy unter Bildung von nicht identifizierten Zersetzungsprodukten und fällt somit aus der Reihe.

$(CF_3SO_2)_2Fe$ addiert in THF sofort 3 Mol bipy pro Fe-Atom, wobei der ionische Komplex $[Febipy_3](CF_3SO_2)_2$ in Form tiefbraunroter, glänzender Kristalle anfällt (vgl. IR-Spektrum Tab. XVI):

$$(CF_3SO_2)_2Fe\cdot 1{,}65\ THF + 3\ bipy \xrightarrow[60^o,\ THF]{Einschl.rohr} [Febipy_3](CF_3SO_2)_2 \quad (52)$$

Unter gleichen Bedingungen entsteht bei der Umsetzung von $(CF_3SO_2)_2Ni$ mit bipy ein uneinheitliches Produkt, das aus einer rosa und einer weißgrauen Verbindung besteht. Durch Waschen des Reaktionsproduktes mit siedendem THF erhält man eine einheitlich weißgraue Substanz, die auf Grund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums als Di-trifluormethansulfinato-bis-2,2'-bipyridyl-nikkel(II), $(CF_3SO_2)_2Nibipy_2$, zu bezeichnen ist.

$$(CF_3SO_2)_2Ni(THF)_2 + 2\ bipy \xrightarrow[60^o,\ THF]{Einschl.rohr} (CF_3SO_2)_2Nibipy_2 \quad (53)$$

Wahrscheinlich handelt es sich bei dem rosa Produkt um den ionischen Komplex $[Nibipy_3](CF_3SO_2)_2$, da die Tris-Komplexe [40] des Nickels im allgemeinen diese Farbe zeigen. Durch Waschen mit siedendem THF wird 2,2'-Bipyridyl thermisch abgespalten und der Tris- in den Bis-Komplex überführt.

Überraschend ist die Tatsache, daß in THF überhaupt ein ionischer Komplex gebildet wird. Anscheinend ist die Tendenz der elektronegativen CF_3SO_2-Gruppe als $CF_3SO_2^-$-Anion zu fungieren so groß, daß sie in Gegenwart einer genügenden Menge 2,2'-Bipyridyl nicht mit diesem um die Koordinationsstellen am Metallion konkurriert. Allerdings beeinflußt auch der Ionenradius des Metalls die

---

40) Hier und im folgenden steht Tris-Komplex für das $[ML_3]^{2+}$-Kation, bzw. $[ML_3](RSO_2)_2$-Salze, Bis-Komplex für Verbindungen des Typs $(RSO_2)_2ML_2$ und Mono-Komplex für $(RSO_2)_2ML$.

Reaktion. Während beim Eisen sofort der Tris-Komplex gebildet wird, entsteht beim Nickel ein Gemisch aus dem Tris- und Bis-Komplex, d. h. mit abnehmendem Ionenradius des Metalles (Fe > Ni), steigt die Fähigkeit der CF_3SO_2-Gruppe bipy aus dem $[Mbipy_3]^{2+}$-Kation zu verdrängen.

Deutlich ist ein Einfluß der Ionengröße des zweiwertigen Metalles bei der Addition von bipy an die Di-p-toluolsulfinato-metalle festzustellen.

Nach Goldschmidt besitzen die Ionenpaare Mn^{2+}, Fe^{2+} einerseits und Co^{2+}, Ni^{2+} andererseits sehr ähnliche Ionenradien:

Mn^{2+}	0,80 Å
Fe^{2+}	0,76 Å
Co^{2+}	0,70 Å
Ni^{2+}	0,68 Å

Entsprechend addieren die Bis(p-toluolsulfinato)-Derivate des Mangans und Eisens nur 1 Mol 2,2'-Bipyridyl pro Mol Ausgangsverbindung, $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Co$ und $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Ni$ dagegen 2 Mol 2,2'-Bipyridyl:

$$(RSO_2)_2M(OH_2)_2 + \text{bipy} \xrightarrow[60^\circ,\ \text{THF}]{\text{Einschl.rohr}} (RSO_2)_2\text{Mbipy} + 2\ H_2O \qquad (54)$$

(R = p-$CH_3C_6H_4$; M = Mn, Fe)

$$(RSO_2)_2M(OH_2)_2 + 2\ \text{bipy} \xrightarrow[60^\circ,\ \text{THF}]{\text{Einschl.rohr}} (RSO_2)_2\text{Mbipy}_2 + 2\ H_2O \qquad (55)$$

(R = p-$CH_3C_6H_4$; M = Co, Ni)

Auch durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 120° und der Konzentration an 2,2'-Bipyridyl gelingt es nicht

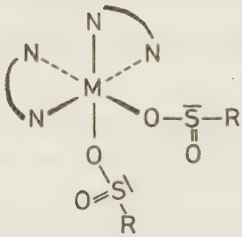
$(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Mnbipy\cdot H_2O$ in $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Mnbipy_2$ zu überführen. Man kann nur die Ausgangssubstanz, jetzt allerdings wasserfrei, isolieren.

Tab. XVI: (SO_2)-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs $(RSO_2)_2Mbipy_2$ (M = Co, Ni; R = $p\text{-}CH_3C_6H_4$, CF_3; fest/KBr) und von $[Febipy_3](CF_3SO_2)_2$:

Verbindung	$\nu(CF_3)$ + $\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	$\nu(CF_3)$ + $\nu(SO)$	$\nu_{as}(SOM)$
$[Febipy_3](CF_3SO_2)_2$	1158sch	1019m-st		
	1146sst			
	1125sch			
$(CF_3SO_2)_2Nibipy_2$			1180 sch	985 m-st
			1164st-sst	
			1145 sst	
$(RSO_2)_2Cobipy_2$			1081 m	944 m-st
			1056 sst	920 st
$(RSO_2)_2Nibipy_2$			1080 m	958 m
			1055 sst	943 m-st

Auf Grund der IR-Spektren sind die Di-organosulfinato-bis-2,2'-bipyridyl-metall-Komplexe des Kobalts und Nikkels eindeutig als Mono-O-Sulfinato-Komplexe zu formulieren. Während die nicht koordinierte SO-Gruppe praktisch bei der gleichen Frequenz absorbiert wie die entsprechenden Sulfinatanionen, $CF_3SO_2^-$ und $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2^-$, ist die asymmetrische SOM-Valenzschwingung langwellig verschoben.

Damit kommt den drei Sulfinatokomplexen folgendes Strukturmodell zu:



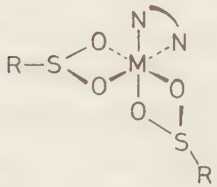
M = Co, Ni
R = CF_3, p-$CH_3C_6H_4$

Tab. XVII: Charakteristische IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs $(RSO_2)_2Mbipy$ (M = Mn, Fe; R = p-$CH_3C_6H_4$; fest,KBr)

Verbindung	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	$\nu_{as}(OH_2)$ $+\nu_s(OH_2)$	$\delta(OH_2)$
$(RSO_2)_2Mnbipy$	1018 sch 1014 sst	975st-sst	——	——
$(RSO_2)_2Mnbipy \cdot H_2O$	1017 sch 1015 sst	975st-sst	3405m,b	1620s,b
$(RSO_2)_2Febipy$	1025 sch 1015 sst	972st-sst	——	——

Die langwellige Lage und die geringe Frequenzdifferenz der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen

des Sulfinatorestes in den Mono-Komplexen weisen eindeutig darauf hin, daß die RSO_2-Gruppe, entsprechend folgendem Strukturmodell, über beide Sauerstoffatome an das Metall gebunden ist:



M = Mn, Fe
R = p-$CH_3C_6H_4$

Die oktaedrische Konfiguration der Mangan- und Eisenverbindung wird durch das Elektronenspektrum bewiesen. $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2$Mnbipy zeigt das Elektronenspektrum (in Reflexion gemessen) eines typischen d^5-Systems auf. Hier liegt nur ein einziger ^6S-Term im Grundzustand vor, alle anderen, angeregten Energiezustände sind Quartett-Terme. Da Übergänge zwischen Termen verschiedener Multiplizität verboten sind, treten beim d^5-System nur wenig ausgeprägte Banden geringer Intensität auf.
Die relativ schwache Bande im Reflexionsspektrum des $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2$Febipy und deren kurzwellige Lage bei 8606 cm^{-1} entspricht einem $^5T_{2g} \longrightarrow {}^5E_g$-Elektronenübergang im oktaedrischen Ligandenfeld.

Tab. XVIII: Eigenschaften der Mono-, Bis- und Tris-Komplexe ($R = p\text{-}CH_3C_6H_4$)

Verbindung	Farbe	μ_{eff} (B.M.)	KZ	Bindungstyp
$(RSO_2)_2Mnbipy \cdot H_2O$	hellgelb		6	Doppel-O-Sulfinato
$(RSO_2)_2Mnbipy$	gelb	6,15	6	Doppel-O-Sulfinato
$(RSO_2)_2Febipy$	blau	5,09	6	Doppel-O-Sulfinato
$(RSO_2)_2Cobipy_2$	orange	5,21	6	Mono-O-Sulfinato
$(RSO_2)_2Nibipy_2$	hellgrün	3,04	6	Mono-O-Sulfinato
$(CF_3SO_2)_2Nibipy_2$	weißgrau		6	Mono-O-Sulfinato
$[Febipy_3](CF_3SO_2)_2$	tiefbraunrot	diam.	6	Ionenpaar

Sämtliche Bis-Komplexe zeigen in Nitromethan praktisch keine Leitfähigkeit.

Die magnetischen Momente bestätigen, daß es sich durchwegs um Metall(II)-Verbindungen handelt. Der hohe Wert beim Kobaltkomplex resultiert aus sehr großen Bahnmomentbeiträgen, da der reine "Spinwert" für drei ungepaarte Elektronen bei einer $t_{2g}^5\ e_g^2$-Konfiguration nur 3,89 B.M. beträgt. Diese große Bahnbeteiligung kann der dreifachen Bahnentartung des $^4T_{1g}$-Grundterms zugeschrieben werden [41].

Die Strukturen der Verbindungen könen durch Messung des Molekulargewichts oder des Dipolmoments nicht ermittelt werden, da die dargestellten Komplexe schwerlöslich sind,

---

41) F.A.Cotton u. G.Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1967, 812.

bzw. in entsprechenden Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Nitromethan, zu einer Disproportionierung neigen:

$$3\ (RSO_2)_2Mbipy_2 + 6\ H_2O \longrightarrow 2\ [Mbipy_3](RSO_2)_2 + [M(OH_2)_6](RSO_2)_2 \qquad (56)$$

Bei Leitfähigkeitsmessungen an $(RSO_2)_2$Febipy in Nitromethan konnte eine entsprechende Disproportionierung festgestellt werden. Die anfänglich blaue Lösung zeigt nur geringe Leitfähigkeit; je mehr die Lösungsfarbe durch die Bildung des Trisbipykomplexes nach tiefrot umschlägt, umso stärker steigt die Leitfähigkeit. Man kann also folgenden Reaktionsablauf annehmen:

$$6\ (RSO_2)_2Febipy + 24\ CH_3NO_2 \longrightarrow 2\ [Febipy_3](RSO_2)_2 + 4\ [Fe(CH_3NO_2)_6](RSO_2)_2 \qquad (57)$$

In welchem Ausmaß die Donator- bzw. Acceptorstärke des Liganden L (s.S. 43) die Struktur der Komplexe beeinflußt, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Dabei kann in Betracht gezogen werden, daß eine Verstärkung der Donatorwirkung auf Kosten der Acceptorfähigkeit des Liganden, die Bildung von S-Sulfinatokomplexen begünstigen müßte, da dann das Metall seine negative Aufladung, verursacht durch die Elektronenübertragung des Liganden L, über eine d_π-d_π-Metall-Schwefel-Bindung an den RSO_2-Rest übergeben kann. Voraussetzung ist allerdings, daß das Metall in einer höheren Oxydationsstufe als +1 vorliegt.

Durch die vorstehenden Untersuchungen konnte gezeigt wer-

den, daß die in der Reaktionsfolge (51) auf Seite 54 angegebenen Verbindungstypen durchwegs isoliert werden konnten.

2. Umsetzung von $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_3Fe$ mit 2,2'-Bipyridyl.

Bei der Addition von 2,2'-Bipyridyl an $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_3Fe$ erhält man einen ionischen Komplex, in dem die RSO_2-Gruppen sowohl im Kation, als auch im Anion in verschiedenartiger Weise an das zentrale Metallion gebunden sind.

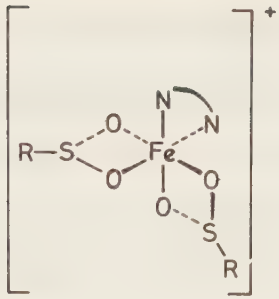
$$2\ (RSO_2)_3Fe + 2\ bipy \xrightarrow[60^\circ,\ THF]{\text{Einschl.rohr}} [(RSO_2)_2Febipy]^+ + [(RSO_2)_4Febipy]^- \qquad (58)$$

$(R = p\text{-}CH_3C_6H_4)$

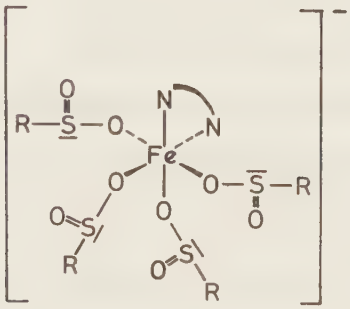
Tab. XIX: IR-Spektrum von $[(RSO_2)_2Febipy][(RSO_2)_4Febipy]$ ($R = p\text{-}CH_3C_6H_4$; fest/KBr; in cm^{-1}):

	$\nu(SO)$	$\nu_{as}(SOFe)$	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$
$[(RSO_2)_4Febipy]^-$	1087m-st	955 sch	——	——
	1071m-st	940 st		
$[(RSO_2)_2Febipy]^+$	——	——	940st ?	877st-sst
				870st-sst

Wie aus dem IR-Spektrum hervorgeht, sind die RSO_2-Gruppen im Kation über beide Sauerstoffatome (Doppel-O-Sulfinato-Bindung), im Anion dagegen nur über ein Sauerstoffatom (Mono-O-Sulfinato-Bindung) an das Zentralion geknüpft. Auf diese Weise erreicht jedes Ion oktaedrische Konfiguration:



R = p-$CH_3C_6H_4$



EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik:

Die Umsetzungen der Metallcarbonyle mit Sulfenylchloriden bzw. Sulfonylchloriden werden in Schlenkrohren durchgeführt. Für die Additionsreaktionen bei höheren Temperaturen sind dickwandige Einschlußrohre von 100 bis 150 ccm Inhalt erforderlich. Voraussetzung ist auch der Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit, die verwendeten Lösungsmittel müssen vollständig wasserfrei und N_2-gesättigt sein.

2. Darstellung der Ausgangsmaterialien:

Die Metallcarbonyle werden nach den bekannten Hochdrucksynthesen dargestellt. Die Reduktion zu den entsprechenden Carbonylmetallaten erfolgt in abs. THF mit 0,5 prozentigem Natriumamalgam in einem Schütteltrichter mit N_2-Ansatz.

p-Toluolsulfonylchlorid, ein technisches Abfallprodukt, wird durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt.

CF_3SO_2Cl erhält man durch direkte Fluorierung von CCl_3SCl mit trockenem NaF in Tetramethylensulfon [10] und anschließende Oxydation des CF_3SCl mit Chlorwasser im Einschlußrohr [24].

$(CF_3SO_2)_2O$ [23] gewinnt man aus CF_3SO_2Cl durch Verseifung mit $Ba(OH)_2$. Das dabei entstehende $(CF_3SO_3)_2Ba$

wird mit conc. H_2SO_4 in die Sulfonsäure CF_3SO_3H überführt, die dann mit P_4O_{10} zum Anhydrid $(CF_3SO_2)_2O$ entwässert wird.

p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid [42] erhält man aus dem Natriumsalz der entsprechenden Sulfonsäure [43] mit PCl_5 in CH_2Cl_2. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol.

3. Bemerkungen zu den Analysen:

Zur Bestimmung der Metalle, von Schwefel und Chlor werden die Substanzen entweder nach Wurtzschmitt mit Na_2O_2 und Äthylenglykol in der Parrbombe aufgeschlossen oder sauerer Lösung mit H_2O_2, bzw. mit Königswasser oxydiert.

Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel werden mit Komplexon (Titriplex III, Merck) nach G.Schwarzenbach [44] maßanalytisch bestimmt. Chrom wird dagegen jodometrisch mit n/10 $Na_2S_2O_3$ titriert.

Schwefel wird als $BaSO_4$ gefällt und ausgewogen.

Die Chloranalysen werden potentiometrisch mit n/10 $AgNO_3$ durchgeführt.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff werden durch die Elementaranalyse bestimmt.

---

42) Houben-Weyl, Meth. der org. Chemie 9, 570.

43) Houben-Weyl, Meth. der org. Chemie 9, 465.

44) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E.Merck AG, Darmstadt.

4. Bemerkungen zu den Messungen:

Zur Aufnahme der IR-Spektren dient ein Beckmann IR7-Doppelstrahl-Spektralphotometer mit NaCl- und CsJ-Austauschoptik. Die Proben werden in fester Form als KBr-Preßlinge oder in Lösung vermessen.

Die Registrierung der Elektronenspektren erfolgt mit einem Beckmann DK-2A-Gerät in Reflexion.

Zur Messung der Leitfähigkeiten dient ein Konduktoskop der Firma Lautenschläger München.

Die magnetischen Messungen werden nach Gouy [45] durchgeführt.

I. Das Verhalten von perhalogenierten Sulfenylchloriden gegenüber neutralen Metallcarbonylen.

1. Umsetzung von RSCl (R = C_2Cl_5, CF_3) mit $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$ und $Ni(CO)_4$.

a) Reaktion von C_2Cl_5SCl mit $Fe(CO)_5$ im Molverhältnis 1:1

$(CCl_2{=}CCl)_2S_2$: 7,3 g (27 mMol) C_2Cl_5SCl werden in 200 ml THF gelöst und bei 0° unter Rühren mit 5,6 g (28 mMol) $Fe(CO)_5$ versetzt. Nach 8 Std. wird das THF im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit n-Heptan aufgenommen und filtriert (G3). Die zurückbleibenden Kristalle, die an der Luft sofort zerfließen, erhält man durch mehrmaliges Umfällen aus THF mit n-Heptan analysenrein und erweisen sich als $FeCl_3 \cdot 2$ THF. Das eingeengte Filtrat läßt sich säulenchro-

---

45) W.Klemm, Magnetochemie, Leipzig 1936.

matographisch über basischem Al_2O_3, Akt.I, der Firma Woelm mit n-Heptan als Lösungsmittel reinigen. Man erhält ein gelbes, stechend riechendes Öl, bei dem es sich nach dem IR-Spektrum und der C-Analyse eindeutig um das Disulfid, $(CCl_2{=}CCl)_2S_2$, handelt, Ausbeute: 38,5% d.Th.

$FeCl_3(C_4H_8O)_2$ (306,37)

ber. Fe 18,23 Cl 34,73

gef. Fe 19,45 Cl 35,60

μ_{eff} = 6,29 B.M. bei 27°C

$C_4Cl_6S_2$ (328,86)

ber. C 14,8

gef. C 14,83

<u>b) Reaktion von C_2Cl_5SCl mit überschüssigem $Fe(CO)_5$ – $(CCl_2{=}CCl)_2S_2$:</u> 7,0 g (26 mMol) C_2Cl_5SCl werden in 100 ml THF gelöst und unter Rühren bei 0° mit 11,2 g (57 mMol) $Fe(CO)_5$ versetzt. Nach 4 Std. wird der gebildete Niederschlag abfiltriert (G3) und mit n-Heptan gewaschen. Das Filtrat wird wie bei a) afgearbeitet. Den festen, hellbraunen Rückstand erwärmt man in THF 1 Std. auf 40 bis 50°. Nach dem Abkühlen werden die nunmehr farblosen, in THF und n-Heptan unlöslichen Kristalle filtriert, mit THF gewaschen und bei 27° im Hochvakuum getrocknet.

$FeCl_2(C_4H_8O)_{1,5}$ (234,88)

ber. Fe 23,78 Cl 30,18 C 30,68 H 5,15

gef. Fe 23,89 Cl 31,97 C 30,14 H 5,40

μ_{eff} = 5,06 B.M. bei 27°C

c) Reaktion von CF_3SCl mit $Fe(CO)_5$ in THF:

Auf eine Lösung von 7,3 g (37,3 mMol) $Fe(CO)_5$ in 75 ml THF kondensiert man bei -80°C 6 ml CF_3SCl. Nach beendeter Gasentwicklung wird der farblose Niederschlag filtriert (G3), mit 25 ml THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. CF_3SSCF_3 konnte IR-spektroskopisch identifiziert werden.

$FeCl_2(C_4H_8O)_{1,5}$ (234,88)

ber. Fe 23,78 C 30,68 H 5,15

gef. Fe 23,91 C 30,21 H 5,53

d) Reaktion von CF_3SCl mit $M(CO)_n$ (M = Cr, Fe, Ni; n = 6, 5, 4) im Einschlußrohr:

Die Umsetzungen werden nach folgender allgemeiner Vorschrift durchgeführt:

Man füllt das betreffende Metallcarbonyl in ein Einschlußrohr, kondensiert 6,6 ml CF_3SCl auf und läßt im Falle des $Cr(CO)_6$ 6 Tage bei 70°,

$Fe(CO)_5$ 14 Tage bei RT,

$Ni(CO)_4$ 14 Tage bei RT reagieren. Danach entfernt man im Hochvakuum die überstehende Flüssigkeit durch Kondensieren in ein mit flüssiger Luft gekühltes Schlenkrohr und kann sie IR-spektroskopisch einwandfrei als CF_3SSCF_3 identifizieren (Ausbeute: 60 - 80%).

$CrCl_2$:

Einwaage: 1 g (4,55 mMol) $Cr(CO)_6$

$CrCl_2$ (122,89)

ber. Cr 42,31 Cl 57,69

gef. Cr 41,72 Cl 56,55

<u>$Fe(CO)_4Cl_2$:</u>

Einwaage: 1,75 g (8,8 mMol) $Fe(CO)_5$

$Fe(CO)_4Cl_2$ wird IR-spektroskopisch und durch Überführung in $FeCl_2 \cdot 1,5$ THF identifiziert.

$FeCl_2(C_4H_8O)_{1,5}$ (234,88)

ber. Fe 23,78 C 30,68 H 5,15

gef. Fe 23,37 C 30,18 H 5,44

$NiCl_2$:

Einwaage: 2 g (11,7 mMol) $Ni(CO)_4$

$NiCl_2$ (129,61)

ber. Ni 45,30 Cl 54,70

gef. Ni 44,45 Cl 53,27

<u>e) Reaktion von $(CCl_2{=}CCl)_2S_2$ mit $M(CO)_n$ (M = Fe, Ni; n = 5, 4):</u>

Die Verbindungen werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt:

Zur Lösung von $(CCl_2{=}CCl)_2S_2$ in 100 ml n-Heptan gibt man bei -80°C die entsprechende Menge Metallcarbonyl (Molverhältnis 1:2). Nach 2 Std. rührt man 4 Tage bei RT, filtriert (G3), wäscht den Rückstand mit n-Heptan und trocknet im Hochvakuum.

<u>$[Fe(CO)_2(SCCl{=}CCl_2)_2]_n$:</u> graubraun, unlöslich in CS_2, CH_2Cl_2, Benzol und Kohlenwasserstoffen, lösl. unter Zersetzung in THF und Methanol.

Ausbeute: ca. 30%

$C_6O_2Cl_6FeS_2$ (436,73)

ber. Fe 13,09 C 16,50

gef. Fe 26,74 C 12,40

$[Ni(SCCl{=}CCl_2)_2]_n$: schwarz, unlöslich in CS_2, CH_2Cl_2, Benzol, Kohlenwasserstoffen und H_2O, löslich unter Zersetzung in THF und Methanol.

$C_4Cl_6NiS_2$ (383,57)

ber. Ni 14,96 C 12,52 S 16,72

gef. Ni 18,28 C 11,61 S 29,35

μ_{eff} = 1,7 B.M.

Ausbeute: 50%

II. Das Verhalten von Derivaten der Trifluormethansulfonsäure gegenüber dimeren π-Cyclopentadienylmetallcarbonylen.

1. Umsetzungen von CF_3SO_2Cl, bzw. $(CF_3SO_2)_2O$ mit $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, bzw. $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]^-$:

a) Reaktion von $(CF_3SO_2)_2O$ mit $Na[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]$:

700 mg (1,98 mMol) $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, gelöst in 60 ml THF, schüttelt man 2 Std. mit überschüssigem, 0,5 proz. Natriumamalgam, filtriert die braunrote Lösung und kondensiert bei -80° 1,13 g (4,0 mMol) $(CF_3SO_2)_2O$ auf. Nach 2 Std. wird das THF i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Diäthyläther aufgenommen, filtriert und mit eiskaltem Äther gewaschen. IR-spektroskopisch kann der ätherunlösliche Rückstand als ein Gemisch von CF_3SO_2Na und CF_3SO_3Na identifiziert werden, während das ätherische Filtrat reines $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ enthält (Ausbeute: 80%).

b) Reaktion von CF_3SO_2Cl mit $Na[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]$:

$\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$: Man reduziert 2,0 g (5,65 mMol) $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, gelöst in 100 ml THF, mit einem Überschuß an 0,5 proz. Natriumamalgam und kondensiert nach dem Filtrieren der braunroten Lösung bei -80° 4,8 g (28,5 mMol) CF_3SO_2Cl auf. Nach 2 Std. wird das THF i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Diäthyläther aufgenommen und filtriert. Nach dem Waschen mit Äther und Wasser, Lösen in CH_2Cl_2 und Wiederausfällen mit n-Heptan erhält man eine ockerfarbene, diamagnetische Verbindung, die sich analytisch und IR-spektroskopisch als π-Cyclopentadienyl-dicarbonyl-trifluormethansulfonyleisen erweist. Ausbeute: 15%.

$C_8H_5O_4F_3FeS$ (310,03)

ber.	Fe 18,02	S 10,34	C 31,01	H 1,63
gef.	Fe 18,39	S 9,07	C 30,66	H 2,06

c) Reaktion von CF_3SO_2Cl mit $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$:

$\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$: Man löst 4 g (11,3 mMol) $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ in 100 ml Diäthyläther und versetzt die Reaktionslösung bei -80°C mit 6 g (35,6 mMol) CF_3SO_2Cl. Nach 12 Std. wird vom Unlöslichen abfiltriert (G3) und der Rückstand mit Äther und Methylenchlorid gewaschen. Bei Zugabe von n-Heptan zur CH_2Cl_2-Lösung erhält man nach dem Filtrieren und Trocknen am Hochvakuum analysenreines $\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$ in 20 proz. Ausbeute.

d) $(CF_3SO_2)_2Fe\cdot 1,65\ THF$: Führt man die Umsetzung von

3 g (17,8 mMol) CF_3SO_2Cl mit 6,6 g (18,6 mMol) $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ nicht in Diäthyläther, sondern in THF durch, so scheidet sich nach mehrtägigem Stehen der Reaktionslösung bei RT braungraues $(CF_3SO_2)_2Fe\cdot 1{,}65$ THF am Boden des Schlenkrohres ab. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 100 ml THF gewaschen: Ausbeute 10%.

$C_2O_4F_6FeS(C_4H_8O)_{1,65}$ (440,96)

ber. C 23,43 H 3,02

gef. C 23,36 H 3,26

2. Umsetzung von CF_3SO_2Cl mit $[\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]^-$: $(CF_3SO_2)_2Mo$: 9,5 g (35,4 mMol) $Na[\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]$, gelöst in 200 ml THF, werden bei -80° mit 5,96 g (35,4 mMol) CF_3SO_2Cl versetzt. Nach 2 Std. rührt man die Reaktionslösung noch 18 Std. bei RT. Nach dem Abziehen des THFs wird der Rückstand mit Äther versetzt, filtriert (G3), gewaschen mit Äther und am Hochvakuum getrocknet. Durch mehrmaliges Umfällen des hellolivfarbenen Rückstandes aus THF mit Diäthyläther erhält man analysenreines $(CF_3SO_2)_2Mo$ in 5 proz. Ausbeute.

$C_2O_4F_6MoS_2$ (362,17)

ber. C 6,64

gef. C 6,76

3. Umsetzung von CF_3SO_2Cl mit $[\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)]_2$:

a) $\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)SO_2CF_3$: 2,0 g (6,6 mMol) $[\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)]_2$, gelöst in 100 ml n-Heptan, werden bei -20°C in einem von einem Kühlmantel umgebenen Reaktionsgefäß mit 2,25 g

(13,3 mMol) CF_3SO_2Cl versetzt. Nach 2 Std. wird bei -15°C filtriert und der Rückstand mit auf -15° gekühltem CH_2Cl_2 gewaschen. In der CH_2Cl_2-Lösung kann neben nicht umgesetztem $[\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)]_2$ IR-spektroskopisch π-Cyclopentadienyl-monocarbonyl-trifluormethansulfonyl-nickel, $\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)SO_2CF_3$, nachgewiesen werden. Infolge der Temperaturempfindlichkeit der Substanz mußte auf eine Elementaranalyse verzichtet werden.

<u>b) $(CF_3SO_2)_2Ni(THF)_2$:</u> 2,1 g (6,9 mMol) $[\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)]_2$, gelöst in 100 ml THF, werden bei -80° mit 3,6 g (21,3 mMol) CF_3SO_2Cl versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt bei RT, sodann filtriert, und der Rückstand mit 60 ml THF gewaschen. Der hellgelbe Rückstand erweist sich auf Grund der Elementaranalyse als $NiCl_2 \cdot 1,5$ THF. Das THF-Filtrat wird am Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Äther versetzt und filtriert. Im ätherischen Filtrat entfernt man den Äther und versetzt den Rückstand mit n-Heptan. Das ausgefällte Produkt wird abfiltriert und mehrmals aus THF mit n-Heptan umgefällt. Man erhält weißgraues Di-trifluormethansulfinato-bistetrahydrofuran-nickel(II), $(CF_3SO_2)_2Ni(THF)_2$ in 8 proz. Ausbeute.

$NiCl_2(C_4H_8O)_{1,5}$ (237,75)

ber. C 30,31 H 5,08

gef. C 28,93 H 5,11

$C_{10}H_{16}O_6F_6NiS_2$ (469,02)

ber. Ni 12,52 C 25,61 H 3,44

gef. Ni 12,34 C 25,62 H 3,48

III. Das Verhalten von Organosulfonylchloriden gegenüber reinen und substituierten Metallcarbonylen.

1. Umsetzung von p-Toluolsulfonylchlorid mit $M(CO)_n$- (M = Fe, Ni; n = 5, 4).

Die Verbindungen werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt:

Zur Lösung des p-Toluolsulfonylchlorids in 60-100 ml THF gibt man das Metallcarbonyl und rührt 4 Tage bei Raumtemperatur. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum, digeriert man mehrmals mit 25 ml Benzol. Versetzt man nun den Rückstand mit Diäthyläther, so entsteht ein kristallines Produkt, das filtriert (G3), mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

a) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2\cdot THF$:

Einwaage: 2,8 g (14,7 mMol) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl$

3,6 g (18,3 mMol) $Fe(CO)_5$

braunrot, sehr gut löslich in THF, mäßig löslich in Aceton, CH_2Cl_2, schlecht löslich in Benzol, Äther, unlöslich in Wasser. Ausbeute: ca. 93%.

$C_{11}H_{15}O_3Cl_2FeS$ (354,06)

ber. Fe 16,14 C 37,32 H 4,27

gef. Fe 16,33 C 38,21 H 3,75

μ_{eff} = 6,39 B.M. bei 18°C

b) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NiCl\cdot 0,5\ THF$:

Einwaage: 6 g (31,5 mMol) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl$

5,3 g (31,0 mMol) $Ni(CO)_4$

ockerfarben, löslich in THF, unlöslich in Äther.

Ausbeute: 68%.

$C_7H_7O_2ClNiS(C_4H_8O)_{0,5}$ (285,39)

ber. Ni 20,57 C 37,88 H 3,89

gef. Ni 20,66 C 37,00 H 4,37

2. Umsetzung von p-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid mit $Fe(CO)_5$.

$p\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4SO_2FeCl_2 \cdot 0,5$ THF: Man erhitzt ein mit 3,0 g (13,62 mMol) $p\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4SO_2Cl$, gelöst in 75 ml THF, und 3,65 g (18,62 mMol) $Fe(CO)_5$, gefülltes Einschlußrohr 67 Std. auf 60°C. Nach dem Filtrieren des Reaktionsgemisches wird das THF abgezogen, der Rückstand mit Diäthyläther versetzt und filtriert (G3). Den Filtrationsrückstand wäscht man mit Äther und trocknet ihn im Hochvakuum. p-Dimethylamino-benzolsulfinato-eisen(III)-dichlorid ist graubraun gefärbt, löst sich in THF und ist in Äther unlöslich. Ausbeute: 55%.

$C_8H_{10}O_2Cl_2FeNS(C_4H_8O)_{0,5}$ (347,04)

ber. Fe 16,09 C 34,61 H 4,07 N 4,03

gef. Fe 16,31 C 33,47 H 4,45 N 3,77

μ_{eff} = 5,33 B.M. bei 18°C

3. Umsetzung von p-Toluolsulfonylchlorid mit $Cr(CO)_4$bipy bzw. $Ni(CO)_2$bipy.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgt nach folgender Vorschrift:

Eine Lösung des substituierten Metallcarbonyls und p-To-

luolsulfonylchlorids in THF wird im Einschlußrohr auf 60° erhitzt. Nach dem Filtrieren (G3) der Reaktionsmischung und Waschen des Rückstandes mit 100 ml siedendem THF trocknet man diesen im Hochvakuum.

a) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2CrbipyCl_2 \cdot THF$:

Einwaage: 600 mg (3,15 mMol) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl$
800 mg (2,50 mMol) $Cr(CO)_4bipy$

Reaktionszeit: 112 Std.

grün, löslich in Nitromethan, unlöslich in THF, zersetzt sich in H_2O und Aceton. Ausbeute: 63%.

$C_{21}H_{23}O_3Cl_2CrN_2S$ (506,37)

ber. Cr 10,27 C 49,81 H 4,58 N 5,53 Cl 14,00

gef. Cr 10,66 C 49,50 H 4,20 N 5,45 Cl 13,60

Leitfähigkeit in CH_3NO_2: 8,00 mg in 20,00 ml

$v = 1265,93\ l \cdot Mol^{-1}$, $\mu = 4,81\ cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$

$\mu_{eff} = 2,76$ B.M. bei 17°C

b) $[p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NibipyCl]_n$:

Einwaage: 450 mg (2,36 mMol) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl$
600 mg (2,21 mMol) $Ni(CO)_2bipy$

Reaktionszeit: 91 Std.

hellgrün, unlöslich in THF, zersetzt sich in Wasser und Aceton. Ausbeute: 87%.

$C_{17}H_{15}O_2ClN_2NiS$ (405,53)

ber. Ni 14,48 C 50,35 H 3,72 N 6,91

gef. Ni 14,24 C 50,43 H 3,38 N 6,70

$\mu_{eff} = 3,67$ B.M. bei 17°C

IV. Das Verhalten von p-Toluolsulfinato-eisen(III)dichlorid bzw. Metall(II)-Salzen des Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts und Nickels gegenüber Natrium-p-toluolsulfinat.

1. Umsetzung von $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2$ mit $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$.

$(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_3Fe\cdot 0{,}5\ H_2O$: 1,1 g (3,11 mMol) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2\cdot THF$, gelöst in 75 ml THF, werden mit 0,7 g (3,93 mMol) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$ versetzt. Nach 2 Tagen wird das Reaktionsgemisch filtriert (G4), und der Rückstand mit 150 ml THF, 180 ml H_2O und 70 ml Diäthyläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das gelbe Tris-p-toluolsulfinato-eisen(III) ist in THF schwach löslich, in Äther und Wasser dagegen unlöslich. Ausbeute: 91%.

$C_{21}H_{21}O_6FeS_3(H_2O)_{0,5}$ (530,44)

ber. C 47,55 H 4,18

gef. C 47,44 H 4,42

2. Umsetzung von MCl_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) bzw. $FeSO_4$ mit $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$:

Die Verbindungen werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt:

Eine Lösung der Metall(II)-Salze in Wasser wird mit der entsprechenden Menge $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$ versetzt. Es fällt sofort ein Niedersclag aus. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Tag bei RT gerührt und dann filtriert (G3). Man wäscht den Rückstand so lange mit destilliertem Wasser, bis im Filtrat keine Cl^-- bzw. SO_4^{2-}-Ionen mehr nachzu-

weisen sind. Schließlich wird noch mit 100 ml THF gewaschen, und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

a) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Cr(OH_2)_2$:

Einwaage: 2,15 g (10,48 mMol) $CrCl_2(CH_3CN)_2$

3,75 g (21,05 mMol) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$

200 ml H_2O (N_2-gesättigt)

Ausbeute: ca. 93%

extrem luftempfindlich.

Von einer Analyse mußte abgesehen werden, da die Substanz beim Aufschluß explodiert.

b) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Mn(OH_2)_2$:

Einwaage: 2,0 g (10,08 mMol) $MnCl_2 \cdot 4\ H_2O$

3,2 g (17,95 mMol) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$

100 ml H_2O

Ausbeute: ca. 95%

$C_{14}H_{18}O_6MnS_2$ (401,358)

ber. Mn 13,69 C 41,89 H 4,52

gef. Mn 14,05 C 41,59 H 4,43

c) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Fe(OH_2)_2 \cdot H_2O$ (aus $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$):

Einwaage: 6,0 g (21,75 mMol) $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$

7,7 g (43,50 mMol) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$

200 ml H_2O

Ausbeute: ca. 95%

$C_{14}H_{20}O_7FeS_2$ (420,282)

ber. Fe 13,29 C 40,00 H 4,80

gef. Fe 12,73 C 39,90 H 5,54

d) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Fe(OH_2)_2$ (aus $FeCl_2 \cdot 1{,}5$ THF):

Einwaage: 1,3 g (5,78 mMol) $FeCl_2 \cdot 1{,}5$ THF

2,06 g (11,55 mMol) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$

80 ml THF

Ausbeute: ca. 83%

$C_{14}H_{18}O_6FeS_2$ (402,267)

ber. C 41,80 H 4,51

gef. C 41,62 H 4,14

e) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Co(OH_2)_2$:

Einwaage: 2,1 g (8,83 mMol) $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$

3,0 g (16,85 mMol) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$

100 ml H_2O

Ausbeute: ca. 95%

$C_{14}H_{18}O_6CoS_2$ (405,353)

ber. Co 14,54 C 41,48 H 4,48

gef. Co 14,60 C 41,16 H 4,58

f) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Ni(OH_2)_2$:

Einwaage: 2,4 g (10,08 mMol) $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$

3,6 g (20,22 mMol) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Na$

100 ml H_2O

Ausbeute: ca. 95%

$C_{14}H_{18}O_6NiS_2$ (405,130)

ber. Ni 14,49 C 41,51 H 4,48

gef. Ni 13,91 C 41,89 H 4,52

V. Das Verhalten von Mono-organosulfinato-metallchloriden gegenüber zweizähnigen Donorliganden.

1. Umsetzung von CF_3SO_2MCl (M = Cr, Mo, Fe, Co, Ni) bzw. $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NiCl$ mit 2,2'-Bipyridyl (bipy) bzw. 1,10-Phenanthrolin (phen).

a) $O_2MobipyCl_2$: Man füllt 300 mg (1,13 mMol) CF_3SO_2MoCl und 1,0 g (6,42 mMol) bipy, gelöst in 40 ml THF, in ein Einschlußrohr und erhitzt dieses 167 Std. auf 70°C. Das Reaktionsgemisch wird filtriert (G3), und der Rückstand mehrmals mit siedendem THF (insgesamt 150 ml) gewaschen. Ausbeute: 43 %.

$C_{10}H_8O_2Cl_2MoN_2$ (355,01)

ber. C 33,85 H 2,27 N 7,89

gef. C 33,30 H 2,86 N 7,64

b) $[(Febipy_2Cl)_2](CF_3SO_2)_2$: 1 g (2,98 mMol) $CF_3SO_2Fe(CO)_4Cl$ werden in 60 ml THF gelöst und mit 1 g (6,42 mMol) bipy versetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 Std. bei RT gerührt, dann abfiltriert (G3) und der rote Rückstand mit 150 ml siedendem THF gewaschen. Ausbeute: 77%.

$[(Febipy_2Cl)_2](CF_3SO_2)_2$ ist dunkelrot, unlöslich in THF, Äther und Benzol, unter Zersetzung löslich in H_2O.

$C_{42}H_{32}O_4Cl_2F_6Fe_2N_8S_2$ (1073,482)

ber. Fe 10,40 C 46,99 H 3,00 N 10,44

gef. Fe 9,89 C 47,23 H 3,01 N 10,04

μ_{eff} = 1,97 B.M. bei 20°C

Leitfähigkeit in Nitromethan: 12,50 mg in 20,00 ml CH_3NO_2

$v = 858{,}78\ l \cdot Mol^{-1}$; $\mu = 155{,}44\ cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$

c) $[(Fephen_2Cl)_2](CF_3SO_2)_2$: Die Substanz wird nach V, 1a) hergestellt.

Einwaage: 1,8 g (5,36 mMol) $CF_3SO_2Fe(CO)_4Cl$

2,5 g (13,94 mMol) phen

70 ml THF

Reaktionszeit: 68 Std.

Reaktionstemp.: 60°C

Ausbeute: ca. 84%

$C_{50}H_{32}O_4Cl_2F_6Fe_2N_8S_2$ (1169,534)

ber. Fe 9,55 C 51,35 H 2,76 N 9,58

gef. Fe 9,32 C 51,59 H 3,61 N 9,33

d) $[Co_2bipy_4Cl(CF_3SO_2)](Cl,CF_3SO_2)$: Die Substanz wird nach V, 1b) dargestellt.

Einwaage: 200 mg (0,54 mMol) $CF_3SO_2CoCl(THF)_2$

200 mg (1,28 mMol) bipy

50 ml THF

Reaktionszeit: 10 Std.

Reaktionstemp.: RT

Ausbeute: ca. 71%

$C_{42}H_{32}O_4Cl_2Co_2F_6N_8S_2$ (1079,654)

ber. Co 10,92 C 46,72 H 2,99 N 10,38

gef. Co 11,27 C 46,01 H 3,24 N 10,38

μ_{eff} = 0,08 B.M. bei 20°C

e) $[(Nibipy_2Cl)_2](CF_3SO_2)_2$: Die Substanz wird nach V, 1b) dargestellt.

Einwaage: 150 mg (0,66 mMol) $CF_3SO_2NiCl(THF)_2$

1,1 g (7,06 mMol) bipy

50 ml THF

Reaktionszeit: 2 Std.

Reaktionstemp.: RT

Ausbeute: ca. 81%

$C_{42}H_{32}O_4Cl_2F_6N_8Ni_2S_2$ (1079,208)

ber. Ni 10,88 C 46,74 H 2,99 N 10,38

gef. Ni 10,62 C 47,23 H 4,24 N 10,09

μ_{eff} = 2,46 B.M. bei 20°C

Leitfähigkeit in CH_3NO_2: 11,39 mg in 20,00 ml CH_3NO_2

$v = 947{,}504\ l \cdot Mol^{-1}$; $\mu = 140{,}70\ cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$

<u>f) [p-$CH_3C_6H_4SO_2$Nibipy$_2$]Cl:</u> Der Komplex wird nach V, 1a) dargestellt.

Einwaage: 1,1 g (3,87 mMol) p-$CH_3C_6H_4SO_2NiCl \cdot 0{,}5$ THF

1,5 g (9,63 mMol) bipy

70 ml THF

Reaktionszeit: 48 Std.

Reaktionstemp.: 60°C

Ausbeute: ca. 89%

$C_{27}H_{23}O_2ClN_4NiS$ (561,712)

ber. Ni 9,98 C 57,73 H 4,13 N 9,97

gef. Ni 9,79 C 57,29 H 4,37 N 9,71

Leitfähigkeit in CH_3NO_2: 10,74 mg in 20,00 ml CH_3NO_2

$v = 1045{,}2\ l \cdot Mol^{-1}$; $\mu = 72{,}1\ cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$

<u>g) [p-$CH_3C_6H_4SO_2$Niphen$_2$]Cl:</u> Der Komplex wird nach V, 1a) dargestellt.

Einwaage: 600 mg (2,1 mMol) p-$CH_3C_6H_4SO_2NiCl \cdot 0{,}5$ THF

800 mg (9,63 mMol) phen

70 ml THF

Reaktionszeit: 69 Std.

Reaktionstemp.: 120°C

Ausbeute: ca. 86%

$C_{31}H_{23}O_2ClN_4NiS$ (609,758)

ber. Ni 9,63 C 61,06 H 3,80 N 9,19

gef. Ni 9,23 C 61,35 H 3,95 N 8,93

μ_{eff} = 3,61 B.M. bei 17°C

2. Umsetzung von CF_3SO_2MCl (M = Fe, Ni) mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)-äthan (=DP).

a) Darstellung von $(CF_3SO)_2Fe(THF)_2$ und $(CF_3SO_2FeDPCl)_2DPO_2$:

Ein Einschlußrohr wird mit 2,0 g (5,96 mMol) $CF_3SO_2Fe(CO)_4Cl$, gelöst in 70 ml THF, und 6,0 g (15,05 mMol) DP gefüllt und nach 3 Tagen während 24 Std. auf 60° erhitzt. Nach dem Filtrieren des Reaktionsgemisches wäscht man den Rückstand dreimal mit je 100 ml THF und 100 ml Benzol und trocknet im Hochvakuum. IR-spektroskopisch und analytisch läßt sich die hellgelbe Substanz als $(CF_3SO)_2Fe(THF)_2$ identifizieren. Ausbeute: 16%.

Das THF-Filtrat engt man ein und versetzt es mit Äther. Die ausgefallene Verbindung wird abfiltriert und mehrmals aus einem THF-Benzol-Gemisch (2:1) mit Äther umgefällt. Die gelbe Verbindung erweist sich als $(CF_3SO_2FeDPCl)_2DPO_2$. Ausbeute: 49%.

$(CF_3SO)_2Fe(THF)_2 = C_{10}H_{16}O_4F_6FeS_2$ (434,205)

ber. Fe 12,86 C 27,66 H 3,71

gef. Fe 11,40 C 27,44 H 3,79

$(CF_3SO_2FeDPCl)_2DPO_2 = C_{80}H_{72}O_6Cl_2F_6Fe_2P_6S_2$ (1675,992)

ber. Fe 6,66 C 57,33 H 4,33

gef. Fe 6,42 C 57,14 H 4,76

μ_{eff} = 5,11 B.M. bei 17°C

b) $(CF_3SO_2NiDPCl)_2DPO_2$: Ein Einschlußrohr wird mit 1,1 g (2,97 mMol) $CF_3SO_2NiCl(THF)_2$, gelöst in 40 ml THF, und 2,4 g (6,03 mMol) DP gefüllt.und 5 Min. auf 60-70° erwärmt. Nach 4 Tagen filtriert man den Inhalt und wäscht den gelborangefarbenen Rückstand 2 Tage in einer Soxhlet-Apparatur mit Benzol. Er erweist sich IR-spektroskopisch und analytisch als $(CF_3SO_2NiDPCl)_2DPO_2$. Die Verbindung ist diamagnetisch. Ausbeute 53%.

$C_{80}H_{72}O_6Cl_2F_6Ni_2P_6S_2$ (1681,730)

ber. Ni 6,98 C 57,14 H 4,32

gef. Ni 7,23 C 57,11 H 4,42

3. Umsetzung von $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2$ mit 2,2'-Bipyridyl bzw. 1,10-Phenanthrolin.

a) $[Fephen_3](Cl_2,p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)$: Ein Einschlußrohr, gefüllt mit 1,45 g (7,44 mMol) $Fe(CO)_5$, 1,9 g (10 mMol) $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl$, 3,6 g (20 mMol) phen und 70 ml THF, erwärmt man 68 Std. auf 60°. Der Inhalt wird filtriert (G4), und der ziegelrote Rückstand mit 150 ml siedendem THF gewaschen. Ausbeute: 47%.

$C_{43}H_{31}O_2Cl_2FeN_6S$ (822,581)

ber. Fe 6,78 C 62,79 H 3,80 N 10,22

gef. Fe 7,35 C 61,37 H 4,46 N 9,94

μ_{eff} = 1,33 B.M. bei 18°C.

VI. Das Verhalten von Bis-organosulfinato-metallen(II) bzw. Tris-p-toluolsulfinato-eisen(III) gegenüber zweizähnigen Donorliganden.

1. Umsetzung von $(CF_3SO_2)_2M$, (M = Fe, Ni) bzw. $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2M$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) mit 2,2'-Bipyridyl.

Die Verbindungen werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt:

Nach dem Erhitzen des Einschlußrohres, das mit der entsprechenden Organosulfinato-metall-Verbindung und bipy, gelöst in 70-100 ml THF, gefüllt ist, wird das Reaktionsgemisch abfiltriert (G3), und der Rückstand (mit Ausnahme von $[Febipy_3](CF_3SO_2)_2$ und $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Mnbipy\cdot H_2O$) mit 100-150ml siedendem THF gewaschen.

a) $[Febipy_3](CF_3SO_2)_2$:

Einwaage: 450 mg (1,02 mMol) $(CF_3SO_2)_2Fe\cdot 1{,}65$ THF
500 mg (3,21 mMol) bipy

Reaktionszeit: 70 Std.

Reaktionstemp.: 60°C

Ausbeute: ca. 76%

Der Komplex ist bei Raumtemperatur diamagnetisch.

$C_{32}H_{24}O_4F_6FeN_6S_2$ (790,542)

ber. Fe 7,07	C 48,62	H 3,06	N 10,63
gef. Fe 7,22	C 48,47	H 3,27	N 10,42

b) $(CF_3SO_2)_2Nibipy_2$:

Einwaage: 250 mg (0,53 mMol) $(CF_3SO_2)_2Ni(THF)_2$
300 mg (1,93 mMol) bipy

Reaktionszeit: 48 Std.

Reaktionstemp.: 60°C

Ausbeute: ca. 68%

$C_{22}H_{16}O_4F_6N_4NiS_2$ (637,18)

ber. Ni 9,21 C 41,47 H 2,53 N 8,79

gef. Ni 9,05 C 41,49 H 2,58 N 9,34

c) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Mnbipy\cdot H_2O$:

Einwaage: 1,9 g (4,74 mMol) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Mn(OH_2)_2$

1,7 g (10,9 mMol) bipy

Reaktionszeit: 68 Std.

Reaktionstemp.: 60°C

Ausbeute: ca. 91%

$C_{24}H_{24}O_5MnN_2S_2$ (539,530)

ber. Mn 10,18 C 53,43 H 4,48 N 5,19

gef. Mn 10,01 C 53,47 H 3,75 N 5,03

d) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Mnbipy$:

Einwaage: 900 mg (1,67 mMol) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Mnbipy\cdot H_2O$

1,0 g (6,42 mMol) bipy

Reaktionszeit: 143 std.

Reaktionstemp.: 120°C

Ausbeute: ca. 97%

$C_{24}H_{22}O_4MnN_2S_2$ (521,515)

ber. Mn 10,53 C 55,27 H 4,25 N 5,37

gef. Mn 10,26 C 54,91 H 4,49 N 5,37

μ_{eff} = 6,15 B.M. bei 17°C.

e) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Febipy$:

Einwaage: 500 mg (1,19 mMol) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Fe(OH_2)_2\cdot H_2O$

500 mg (3,21 mMol) bipy

Reaktionszeit: 65 Std.

Reaktionstemp.: 60°C

Ausbeute: ca. 95%

$C_{24}H_{22}O_4FeN_2S_2$ (522,424)

ber. Fe 10,69 C 55,18 H 4,24 N 5,36

gef. Fe 10,79 C 55,13 H 4,25 N 5,15

μ_{eff} = 5,09 B.M. bei 17°C.

f) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Cobipy_2$:

Einwaage: 550 mg (1,36 mMol) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Co(OH_2)_2$

600 mg (3,85 mMol) bipy

Reaktionszeit: 64 Std.

Reaktionstemp.: 60°C

Ausbeute: ca. 94%

$C_{34}H_{30}O_4CoN_4S_2$ (681,697)

ber. Co 8,64 C 59,90 H 4,44 N 8,22

gef. Co 8,87 C 59,96 H 4,79 N 7,95

μ_{eff} = 5,21 B.M. bei 17°C.

g) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Nibipy_2$:

Einwaage: 600 mg (1,48 mMol) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Ni(OH_2)_2$

600 mg (3,85 mMol) bipy

Reaktionszeit: 48 Std.

Reaktionstemp.: 60°C

Ausbeute: ca. 97%

$C_{34}H_{30}O_4N_4NiS_2$ (681,474)

ber. Ni 8,62 C 59,93 H 4,44 N 8,22

gef. Ni 8,71 C 60,41 H 5,22 N 8,05

μ_{eff} = 3,04 B.M. bei 18°C

2. Umsetzung von $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_3Fe$ mit 2,2'-Bipyridyl.

$[(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Febipy][(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_4Febipy]$:

Die Darstellung erfolgt nach VI, 1.

Einwaage: 200 mg (0,38 mMol) $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_3Fe\cdot 0,5\ H_2O$

300 mg (1,93 mMol) bipy

Reaktionszeit: 65 Std.

Reaktionstemp.: 60°C

$C_{62}H_{58}O_{12}Fe_2N_4S_4$ (1355,238)

ber.	Fe 8,23	C 54,95	H 4,31	N 4,13
gef.	Fe 8,76	C 56,22	H 4,59	N 4,94

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit einer neuen Methode zur Knüpfung von S-S-Bindungen und der gezielten Darstellung von S- und O-Sulfinato-Komplexen.

Perhalogenierte Sulfenylchloride reagieren in polaren Lösungsmitteln (THF) mit Metallcarbonylen unter Bildung organischer Disulfide. Verwendet man perchlorierte Sulfenylchloride, so wird im Gegensatz zu den perfluorierten Derivaten auch die Perchloralkylgruppe enthalogeniert:

$$2\ C_2Cl_5SCl + 2\ Fe(CO)_5 + 4\ THF \xrightarrow[R.T.]{THF} 2\ FeCl_3 \cdot 2\ THF + (CCl_2{=}CCl)_2S_2 + 10\ CO \qquad (1)$$

$$M(CO)_n + 2\ CF_3SCl \xrightarrow{\text{Einschl.rohr}} MCl_2 + CF_3SSCF_3 + n\ CO \qquad (2)$$

(M = Cr, Ni; n = 6, 4)

Als Zwischenprodukt kann bei der Enthalogenierung im Falle des $Fe(CO)_5$ $Fe(CO)_4Cl_2$ nachgewiesen werden.

$$Fe(CO)_5 + 2\ CF_3SCl \xrightarrow{\text{Einschl.rohr}} Fe(CO)_4Cl_2 + CO + CF_3SSCF_3 \qquad (3)$$

In unpolaren Solvenzien (n-Heptan) reagiert das nach Gl.1 gebildete Bis(1,2,2-trichlorvinyl)-disulfid mit $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$ weiter. Als Reaktionsprodukte liegen auf Grund ihrer Unlöslichkeit und IR-spektroskopischer Untersuchungen vermutlich hochpolymere Komplexe der Zusammensetzung $[Fe(CO)_2(SCCl{=}CCl_2)_2]_n$ und $[Ni(SCCl{=}CCl_2)_2]_n$ vor.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird zunächst das Verhalten von CF_3SO_2Cl gegenüber einigen reinen und substituierten Metallcarbonylen bzw. Carbonylmetallaten untersucht.

So entstehen durch Reaktion von CF_3SO_2Cl mit $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ oder $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]^-$ und $[\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)]_2$ die S-Sulfinato-Komplexe $\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$ und $\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)SO_2CF_3$. Infolge seiner thermischen Zersetzlichkeit kann letzterer nur in Lösung IR-spektroskopisch identifiziert werden.

Nach den vorliegenden Erfahrungen sind für die Darstellung von S-Sulfinato-Komplexen folgende Voraussetzungen erforderlich:

1. das Metall muß in einer relativ niedrigen Oxydationsstufe (0 bzw. +I) vorliegen;
2. die Liganden müssen starke π-Acceptoreigenschaften aufweisen.

Bei der Einwirkung von CF_3SO_2Cl in THF auf $[\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]^-$, $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ und $[\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)]_2$ erhält man neben anderen Produkten stets die Bis(trifluormethansulfinato)-derivate des Molybdäns, Eisens und Nickels, welche auf Grund ihrer IR-Spektren als Doppel-O-Sulfinato-Komplexe zu betrachten sind.

Zwei Faktoren bestimmen die Reaktionsweise von Sulfonylchloriden mit einkernigen Metallcarbonylen:

1. die Elektronegativität des Restes R
2. das verwendete Metallcarbonyl.

Besitzt das Sulfonylchlorid, RSO_2Cl, einen stark elektronegativen Rest R (R = CF_3), so werden durchwegs Doppel-O-Sulfinato-Komplexe mit zweiwertigem Metall gebildet (z.B. CF_3SO_2CrCl oder $CF_3SO_2NiCl(THF)_2$). Läßt sich dagegen das Metall bis zur dreiwertigen Stufe oxydieren, und besitzt das Sulfonylchlorid einen elektropositiven Rest R (R = p-$CH_3C_6H_4$ oder p-$(CH_3)_2NC_6H_4$), so entsteht ein Doppel-O-Sulfinato-metalldichlorid mit einem dreifach positiven Zentralion (vgl. p-$CH_3C_6H_4SO_2FeCl_2$ und p-$CH_3C_6H_4SO_2NiCl$, bzw. p-$CH_3C_6H_4SO_2Cr(bipy)Cl_2$ und $[p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Ni(bipy)Cl]_n$). In letzterem, das eine ähnliche Struktur wie $[Ni(bipy)Cl_2]_n$ besitzen dürfte, ist die p-$CH_3C_6H_4SO_2$-Gruppe vermutlich sowohl über einen Sauerstoff als auch über den Schwefel als Brückenligand intermolekular an die Nickelatome gebunden.

Die Darstellung der Bis(p-toluolsulfinato)-Komplexe des Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts und Nickels gelingt durch Umsetzung von p-$CH_3C_6H_4SO_2Na$ mit den entsprechenden Metalldichloriden. Auch diese sind auf Grund des IR-Spektrums als Doppel-O-Sulfinato-Komplexe anzusehen.

Im letzten Teil dieser Abhandlung wird das Verhalten von zweizähnigen Liganden gegenüber den Doppel-O-Sulfinato-Komplexen des Typs RSO_2MCl und $(RSO_2)_2M$ untersucht. Besonders erfolgreich haben sich dabei die N-Heterocyclen 2,2'-Bipyridyl und 1,10-Phenanthrolin erwiesen, während Phosphine von der RSO_2-Gruppe in Trifluormethansulfinato-metallchloriden einer teilweisen Oxyda-

tion unterliegen.

Läßt man auf Organosulfinato-metallchloride, die in Lösung eine oktaedrische Konfiguration nur durch Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen erreichen, zweizähnige, chelatbildende Liganden (L) einwirken, so werden im ersten Reaktionsschritt nur die Lösungsmittelmoleküle verdrängt. Bei einer weiteren Addition von L erfolgt eine Umorientierung in der Bindung der RSO_2-Gruppe an das Metall.

Es lassen sich folgende Reaktionsschritte formulieren:

$$RSO_2MCl \xrightarrow{+L} RSO_2MLCl \xrightarrow{+L} RSO_2ML_2Cl \xrightarrow{+L} [ML_3]^{2+} + (RSO_2,Cl)^{2-} \qquad (4)$$

Die Versuche zeigen, daß in jedem Falle 2 Mol Ligand pro Mol RSO_2MCl addiert werden. Jedoch ist die Struktur der Komplexe mit der allgemeinen Formel RSO_2ML_2Cl vom Rest R abhängig.

Während sich bei R = CF_3 die ternären Elektrolyte $[(ML_2Cl)_2](CF_3SO_2)_2$ (M = Fe, Ni) und $[Co_2bipy_4Cl(CF_3SO_2)]$ (Cl,CF_3SO_2) bilden, bei denen auf Grund magnetochemischer Untersuchungen eine Metall-Metall-Wechselwirkung festgestellt wird, entstehen im Falle von R = $p\text{-}CH_3C_6H_4$ die ionischen Doppel-O-Sulfinato-Komplexe $[p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NiL_2]Cl$ (L = bipy, phen).

Der Unterschied kommt dadurch zustande, daß sich die CF_3SO_2-Gruppe infolge ihres geringen nucleophilen Charakters leichter als der $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2$-Rest als Anion abspalten läßt.

Damit läßt sich folgende Reihe mit abnehmender Nucleophilie aufstellen:

$$p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2^- > Cl^- > CF_3SO_2^-$$

Der abnehmende nucleophile Charakter verringert also die Fähigkeit der genannten Liganden mit bipy und phen um die Koordinationsstellen am Metallion konkurrieren zu können.

Tris-Komplexe des Typs $[ML_3](Cl,RSO_2)$ können nach Gl. 4 deswegen nicht isoliert werden, weil das $[ML_3]^{2+}$-Kation in Gegenwart koordinierbarer Anionen, besonders Cl^- und $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2^-$, in THF unbeständig ist.

In gleicher Weise addieren auch Bis(organosulfinato)-metalle den Donorliganden 2,2'-Bipyridyl.

Allerdings muß hier schon im ersten Reaktionsschritt eine Umorientierung der Bindung der RSO_2-Gruppe an das Metall erfolgen, da die Lösungsmittelmoleküle bei den polymer gebauten $(RSO_2)_2M$-Komplexen in trans-Stellung angeordnet sind, bipy aber nur cis-Positionen besetzt.

Analog Gl. 4 lassen sich folgende Reaktionsschritte formulieren:

$$(RSO_2)_2M \xrightarrow{+L} (RSO_2)_2ML \xrightarrow{+L} (RSO_2)_2ML_2 \xrightarrow{+L} [ML_3]^{2+} + 2\ RSO_2^- \qquad (5)$$

Während man beim Mangan und Eisen nur die primären Additionsprodukte isoliert, $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Mbipy$, bilden sich im Falle von M = Co, Ni die Bisbipy-Derivate $(p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2Mbipy_2$. Bei R = CF_3 entstehen

$(CF_3SO_2)_2Nibipy_2$ und das ionogene $[Febipy_3](CF_3SO_2)_2$. Nach den IR-Spektren ist in den Monobipy-Verbindungen des Mangans und Eisens die RSO_2-Gruppe intramolekular über beide O-Atome (Doppel-O-Sulfinato-Komplex), in den Bisbipy-Derivaten dagegen über ein O-Atom an das Metall (Mono-O-Sulfinato-Komplex) gebunden.

Die Experimente haben gezeigt, daß folgende drei Parameter für den Reaktionsablauf bestimmend sind:

1. die Ionengröße der zweiwertigen Metalle;
2. die Elektronegativität des Restes R;
3. die Donorstärke des Liganden.

L e b e n s l a u f

Günter Hans Vitzthum,

geboren am 14. Juni 1941 in Eger

als Sohn des Oberzollsekretärs Johann Vitzthum und

seiner Ehefrau Babette, geb. Paulus.

Schulbildung und Studium:

1947 - 1951 Volksschule in Pfreimd/Opf.

1951 - 1960 Oberrealschule in Weiden/Opf.

Reifezeugnis dieser Schule vom 13. Juli 1960.

Seit dem Wintersemester 1960/61 Studium der Chemie an

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 8. Juli 1963

Diplomchemiker-Hauptexamen im Juni 1966

Diplomarbeit vom Juli 1966 bis Juli 1967:

"Präparative und IR-spektroskopische Untersuchungen

über das Verhalten von perhalogenierten Sulfenyl-

und Sulfonylchloriden gegenüber metallorganischen

Eisenverbindungen."

Seit Juli 1967 Doktorand am Institut für Anorganische

Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990